

UNTERSUCHUNGEN ZUR
HOCHTEMPERATURKORROSION
DER NICKELBASISLEGIERUNG
INCONEL 617
IN HELIUM MIT GERINGEN
VERUNREINIGUNGSGEHALTEN

von

Hans-Jürgen Christ

Erlangen 1984

UNTERSUCHUNGEN ZUR
HOCHTEMPERATURKORROSION
DER NICKELBASISLEGIERUNG
INCONEL 617
IN HELIUM MIT GERINGEN
VERUNREINIGUNGSGEHALTEN

Der Technischen Fakultät
der Universität Erlangen-Nürnberg
zur Erlangung des Grades
DOKTOR - INGENIEUR

vorgelegt von
Hans-Jürgen Christ

Erlangen 1984

Als Dissertation genehmigt von der Technischen Fakultät
der Universität Erlangen - Nürnberg

Tag der Einreichung: 16. 1. 1984

Tag der mündlichen Prüfung: 8. 5. 1984

Dekan: Prof. Dipl.-Ing. G. Vetter

1. Berichterstatter: Priv.-Doz. Dr. habil. H. G. Sockel

2. Berichterstatter: Prof. Dr. H. Kaesche

1. Einleitung und Problemstellung	1
2. Experimentelle Durchführung	7
2.1 Probenmaterial und Gasphasen	7
2.1.1 IN 617	7
2.1.2 Ni10Cr, Ni25Cr	8
2.1.3 Vorbehandlung der Gravimetrieproben	10
2.1.4 Reinsubstanzen	10
2.1.5 Gasphasen	11
2.2 Die massenspektrometrische Gasanalyse	14
2.2.1 Beschreibung der Apparatur	14
2.2.2 Registrierung und quantitative Auswertung	18
2.2.3 Eichung zur quantitativen Analyse kleinster Gaskonzentrationen	21
2.2.4 Ankopplung an gasdichte Glühapparatur und Thermowaage	24
2.2.5 Zum Ablauf der Glühversuche von Reinsubstanzen in verunreinigtem Helium	26
2.3 Die UHV-dichte Thermowaage	27
2.3.1 Beschreibung der Apparatur	27
2.3.2 Ablauf der Messung	31
2.4 Zur Thermogravimetrie in unverdünnten Atmosphären	31
2.4.1 Die Thermowaage I	31
2.4.2 Gasversorgung mit unverdünnten Atmosphären	32
2.4.2.1 Oxidierende Atmosphären	32
2.4.2.2 Aufkohlende Atmosphäre	32
2.4.3 Versuchsführung	34
2.5 Metallographie und Mikroanalyse	35
3. Die Oxidation von IN 617 bei verschiedenen Sauerstoffpartialdrucken	38
3.1 Modellvorstellungen zur Oxidation	38
3.1.1 Allgemeiner Kenntnisstand	38
3.1.2 Die Oxidation von Nickelbasislegierungen	39
3.1.2.1 Das Ni-Cr-Al-Legierungssystem	40
3.2 Thermodynamische Stabilitätsabschätzung	43
3.3 Die Oxidationskinetik von IN 617 an Luft und bei niedrigem Sauerstoffpartialdruck	45

3.4 Reaktionsprodukte und Morphologie	47
3.5 Diskussion des Oxidationsverhaltens von IN 617	49
4. Die indirekte Bestimmung der Auf- und Entkohlungs- kinetik von IN 617	55
4.1 Stand der Kenntnis	56
4.2 Das numerische Rechenmodell zur Beschreibung von Auf- und Entkohlungs Vorgängen	60
4.2.1 Kohlenstoffdiffusion ohne chemische Reaktion	61
4.2.2 Diffusion mit überlagerter Ausscheidung	64
4.2.3 Erste Ausscheidung, Umwandlungen	65
4.3 Die Aufkohlung von Ni10Cr	69
4.3.1 Bestimmung der Kohlenstofflöslichkeit	70
4.3.2 Gravimetrische Bestimmung des Kohlenstoff- diffusionskoeffizienten	71
4.3.3 Vergleich mit dem Rechenmodell	73
4.4 Die Aufkohlung von Ni25Cr	74
4.4.1 Karbidausscheidung in Ni25Cr	75
4.4.2 Anpassung der thermodynamischen Daten der Chromkarbide	76
4.4.3 Vergleich mit den Ergebnissen der Berechnung	78
4.5 Die Auf- und Entkohlung von IN 617	80
4.5.1 Einfluß der Wärmebehandlung auf die Karbid- struktur	80
4.5.2 Berechnungen zur Auf- und Entkohlung von IN 617	81
5. Die Reaktionen des HHT-Heliums und Teilatmosphären mit Reinsubstanzen	84
5.1 Theoretische Grundlagen	84
5.1.1 Thermodynamische Stabilität von Metallver- bindungen bei gleichzeitig aufkohlenden und oxidierenden Bedingungen	84
5.1.2 Eigenschaften der Gasphase	87
5.1.2.1 Gasphasengleichgewichtsberechnung	88
5.1.2.2 Gasphasenteilgleichgewichte	92
5.1.2.3 Abschätzung der Strömungsverhältnisse	95
5.2 Ergebnisse und Interpretation	103
5.2.1 Messung der Sauerstoffaktivität der Gasphase	103
5.2.2 Das Verhalten an Platin	104
5.2.3 Reaktionen an Cr_2O_3	108

5.2.4	Reaktionen an Chromkarbid	111
5.2.5	Verhalten an Chrom	114
5.3	Zusammenfassung und Diskussion der Ergebnisse	118
6.	Die Korrosion von IN 617 in HHT-Helium und Teilatmosphären	133
6.1	Modellvorstellungen zur Korrosion im Reaktorhelium	133
6.1.1	Die Theorie der CO-Isobaren	133
6.1.2	Das Prinzip der niedrigen Partialdrucke und die TEA-Diagramme	137
6.2	Ergebnisse zur Hochtemperaturkorrosion von IN 617 in verunreinigten Heliumatmosphären	141
6.2.1	Verhalten in He-H ₂ (/H ₂ O)	141
6.2.2	Verhalten in He-H ₂ /CH ₄	145
6.2.3	Verhalten in He-CO/CO ₂	149
6.2.4	Verhalten in HHT-Helium ohne CH ₄	152
6.2.5	Verhalten in HHT-He	155
6.3	Diskussion unter Einbeziehung der Ergebnisse vorangestellter Kapitel und besonderer Berücksichtigung von Versuchen mit Temperatur- und Gasphasenänderung	158
6.3.1	Drei Temperaturbereiche der Korrosion	158
6.3.2	Zum Korrosionsgeschehen im Temperaturbereich II	163
6.3.2.1	Oxidation	163
6.3.2.2	Aufkohlung	168
6.3.3	Zum Korrosionsgeschehen im Temperaturbereich III	170
6.3.3.1	Mechanismus der Reaktion	170
	$\text{Cr}_{23}\text{C}_6 + 2 \text{Cr}_2\text{O}_3 = 6 \text{CO} + 27 \text{Cr}$	
6.3.3.2	Entkohlung	172
6.3.4	Zu den Modellen der Korrosion im Reaktorhelium	175
6.3.4.1	Zum Prinzip der niedrigen Partialdrucke (PLPP)	175
6.3.4.2	Zum TEA-Diagramm	177
6.3.4.3	Zur Theorie der CO-Isobaren	178
7.	Zusammenfassung	185
8.	Literaturverzeichnis	189

Digitized by the Internet Archive
in 2026

1. Einleitung und Problemstellung

Bereits Mitte der fünfziger Jahre begann die Entwicklung des Hochtemperaturreaktors (HTR) /1/. Diese fortgeschrittene Reaktorbaulinie setzt das chemisch inerte, sehr gut wärmeleitfähige Edelgas Helium als Kühlmittel für den in Form eines Kugelhaufens aus graphitummantelten Brennelementen aufgebauten Reaktorkern ein. Konzentrierten sich die frühen Entwicklungsarbeiten im wesentlichen auf die technische Realisierung des ausschließlich aus keramischen und graphitischen Material bestehenden Kerns, so verlagerte sich der Schwerpunkt in jüngerer Zeit zunehmend auf die gleichermaßen thermisch und mechanisch hochbeanspruchten, metallischen Anlageteile. In Abb.1 ist die Belastungssituation für Heißgasleitungen und Schaufeln der Hochtemperaturheliumturbine (HHT)* im Vergleich mit konventionellen Einsatzbedingungen dargestellt.

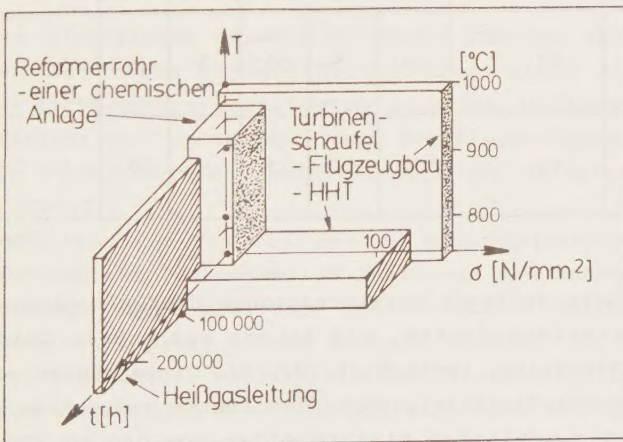


Abb.1: Vergleich der Einsatzbedingungen im HTR und konventionellen Anlagen nach /2/

* HHT: HTR-Konzept zur Erzeugung elektrischer Energie mittels einer im Primärkreislauf befindlichen Gasturbine

Das Kühlmittel Helium enthält gasförmige Verunreinigungen, deren Konzentrationen durch ein dynamisches Gleichgewicht zwischen Mikroleckagen, Wasserstoffpermeation, Entgasungsprozesse, Reaktionen im graphitischen Kern und der Effektivität der Gasreinigungsanlage bestimmt ist /3/. Die Abschätzung der zu erwartenden Verunreinigungsgehalte ist nur mit großer Unsicherheit möglich. Sie hängt zudem wesentlich vom technischen Konzept des HTR ab. In Tab.1 sind zwei standardisierte Gaszusammensetzungen wiedergegeben.

Tab.1: Definition der HHT- und PNP*-Testgaszusammensetzung

	P _{He} (bar)	H ₂	H ₂ O	CO	CO ₂	CH ₄	N ₂ (μbar)
HHT	60	50	5	50	5	5	5
PNP	40	500	1.5	15	-	20	5

Trotz der sehr geringen Konzentrationen dieser Gaskomponenten werden Korrosionseffekte, wie innere und äußere Oxidation, Auf- und Entkohlung, beobachtet /4/,/5/. Diese können zu einer Veränderung der Bauteileigenschaften führen und gerade im Hinblick auf die geplanten Einsatzzeiten von bis zu 300 000 h, bei vergleichsweise geringer mechanischer Belastung (siehe Abb.1), lebensdauerbegrenzend sein.

* PNP: Pant for nuclear process heat

HTR-Konzept zur Auskopplung thermischer Energie mittels Wärmetauscher

Die vorliegende Arbeit untersucht die Hochtemperaturkorrosion der Legierung IN 617 in Helium mit geringen Verunreinigungsgehalten. Sie versteht sich dabei nicht als Datenquelle, welche die Kinetik der Korrosion durch Angabe von Zahlenwerten für einfache Parameter von Zeitgesetzen beschreibt. Die geplanten Einsatzzeiten von 100 000 Stunden bis 300 000 Stunden übersteigen die im Labor zur Verfügung stehenden Versuchszeiten so kraß, daß eine zeitliche Extrapolation von erhaltenen Ergebnissen nur mit äußerster Vorsicht durchgeführt werden kann. Ziel ist vielmehr, die grundlegenden Vorgänge der Gas-Metall-Wechselwirkung durch systematische, theoriegestützte Analyse der Einzelphänomene und deren gegenseitige Beeinflussung aufzuklären, um somit die Voraussetzungen für eine Extrapolation zu schaffen. Die so ermittelten Ergebnisse sollen nicht auf die spezielle Zusammensetzung des HHT-Testgases beschränkt sein, sondern vielmehr durch ihren grundlegenden Charakter eine Übertragbarkeit auf andere Reaktorheliumatmosphären zulassen.

Um dieser Zielsetzung gerecht zu werden und das unübersichtliche, häufig nicht eindeutige Verhalten einer vielkomponentigen Hochtemperaturlegierung in einem vielkomponentigen Gas durchsichtiger zu machen, wird der Fragenkomplex in verschiedene Problembereiche aufgegliedert und entsprechend behandelt (Abb.2).

Die Beobachtung von Oxidations- und Kohlungsreaktionen (Auf- und Entkohlung) im Reaktorhelium führt auf die Notwendigkeit, diese Vorgänge unter möglichst überschaubaren Bedingungen zu untersuchen. In Kapitel 3 wird deshalb zunächst die Oxidation von IN 617 betrachtet. Der Einfluß des Sauerstoffpartialdrucks wird durch Verwendung eines Gasgemisches aus Argon, Wasserstoff und Wasser und Luft bei thermogravimetrischen Experimenten ermittelt. Mit diesen Ergebnissen kann das Oxidationsverhalten der Legierung charakterisiert werden.

Die Auf- und Entkohlung von IN 617 ist aufgrund parallel laufender Oxidationsvorgänge - Al-Oxidbildung kann experimentell nicht verhindert werden - gravimetrisch nicht erfaßbar.

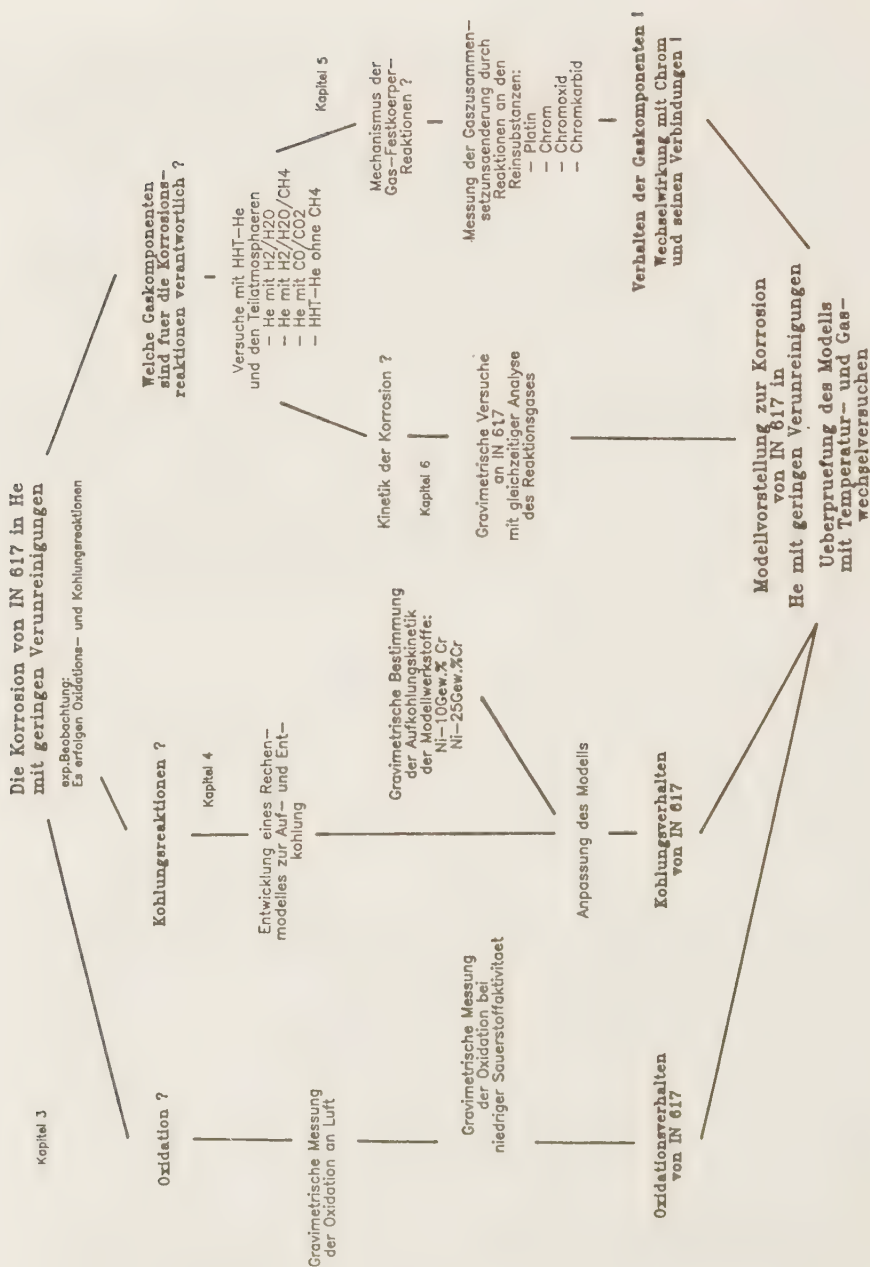


Abb.2: Behandlung des Themas

In Kapitel 4 wird ein Rechenmodell vorgestellt, welches diese Vorgänge mit Hilfe eines Finite-Differenzen-Verfahrens zugänglich macht. Versuche an zwei Modellwerkstoffen (Ni10Cr, Ni25Cr) erlauben eine gute Anpassung des Modells, so daß eine Abschätzung der Kinetik der Entkohlung von IN 617, die als wesentliche, die mechanischen Eigenschaften der Legierung beeinflussende Gefügeveränderung betrachtet wird, möglich ist. Die Frage, welche Gaskomponenten für die verschiedenen Korrosionsreaktionen verantwortlich sind, kann nur beantwortet werden, wenn, zusätzlich zum HHT-Testgas, Atmosphären mit geringerer Anzahl von Verunreinigungs-komponenten (Teilatmosphären) benutzt werden.

In Kapitel 5 wird der Mechanismus der Gas-Festkörper-Reaktionen näher untersucht, indem die Veränderungen dieser Gase bei Überströmen von Pt (als Katalysatoroberfläche) und den bei der betrachteten Korrosion als entscheidend angesehenen Substanzen Chrom, Chromoxid und Chromkarbid mit Hilfe einer massenspektrometrischen Gasanalyse bestimmt wird.

Die Kinetik der Korrosion von IN 617 wird in den gleichen Gasen thermogravimetrisch in einer UHV-dichten Thermowaage bei simultaner Gasanalyse verfolgt. Die Ergebnisse werden in Kapitel 6 vorgestellt. Die gewonnenen Meßkurven lassen sich mit Hilfe der Kenntnisse zur reinen Oxidation, zur reinen Entkohlung und unter Berücksichtigung der Ergebnisse zum Verhalten der einzelnen Gaskomponenten an Platin, Chrom, Chromoxid und Chromkarbid deuten. Zur Bestätigung der Erkenntnisse dienen gravimetrische und gasanalytische Versuche mit Temperatur- und Gasphasenwechsel.

Die Aufspaltung des Gesamtkomplexes in einzelne Bereiche läßt es sinnvoll erscheinen, auf eine zusammengefaßte Literaturübersicht in einem vorgezogenen Kapitel zu verzichten und vielmehr die für die einzelnen Themenbereiche relevanten Modellvorstellungen jeweils zu Beginn des zugehörigen Abschnitts darzustellen.

In Kapitel 2 werden zunächst das Probenmaterial und die benutzten Gasmischungen vorgestellt. Wesentliche Punkte sind die Beschreibungen der eigens für diese Arbeit erstellten Appara-

turen, einer UHV-dichten Thermowaage und einer höchstauflösenden, massenspektrometrischen Gasanalyse. Es werden Besonderheiten bei der Auswertung von Meßdaten behandelt, sowie kurz die Methoden der Metallographie und Mikroanalyse aufgezeigt.

2. Experimentelle Durchführung

2.1 Probenmaterial und Gasphasen

2.1.1 IN 617

INCONEL* 617 (IN 617) ist ein typischer Vertreter der Nickelbasis-Blechwerkstoffe. Es bezieht seine hohe Festigkeit hauptsächlich aus einer Mischkristallhärtung, hervorgerufen durch hohe Gehalte an Cobalt und Molybdän (Tab.2).

Gute Formbarkeit und Schweißbarkeit, gepaart mit sehr guter Korrosionsbeständigkeit und großer Bruchdehnung, machen diese Legierung zu einem erfolgversprechenden Kandidaten für den Einsatz in Form von Heißgasleitungen im Hochtemperaturreaktor (/6/-/8/).

Tab.2: Zusammensetzung der Legierung IN 617

Element	C	Ni	Cr	Co	Ti	Al	Mo	Si	andere
Gew. %	0.06	Rest	21.2	12.6	0.18	0.91	0.1	0.08	Fe 1.2
At. %	0.29	33.4	24.5	12.5	0.43	1.97	5.5	0.10	Fe 1.2

Das Korngefüge des lösungsgeglühten Blechmaterials (Abb.3) läßt keinerlei Vorzugsorientierung erkennen. Die Körner sind äquiaxial, mit einer mittleren Korngröße von ca. 400 µm (nach /9/). Bereits im Ausgangszustand liegen grobe, kantige bis würfelförmige Ausscheidungen vor, die in /10/ als Titankarbonitrit Ti(C,N) mit sehr geringem Kohlenstoffgehalt ange-

* Handelsname der Fa. International Nickel Co.

sprochen werden. Der verhältnismäßig hohe Volumenanteil von 0.4 % macht deutlich, daß offensichtlich der gesamte Titan-gehalt der Legierung in diesen Teilchen abgebunden ist. Selbst die vorangegangene Rekrystallisationsglühung (1150 °C) kann die stabilen Ti(C,N) - Partikel nicht auflösen.

2.1.2 Ni10Cr, Ni25Cr

Neben IN 617 wurden zur Untersuchung der Aufkohlungskinetik zwei Modellwerkstoffe benutzt, die freundlicherweise die Kern-forschungsanlage Jülich zur Verfügung gestellt hat. Dabei handelt es sich um die Legierungen Ni10Cr und Ni25Cr, welche von INCO, European Reseach und Developement Centre Birmingham, erschmolzen worden waren, mit der in Tab.3 wieder-gegebenen Zusammensetzung.

Tab.3: Zusammensetzungen der Modellwerkstoffe
in Gew.% (At.%)

Legierung	C	Cr	Ni
Ni10Cr	0.01 (0.05)	10.1 (11.27)	Rest
Ni25Cr	0.004 (0.02)	25.0 (27.42)	Rest

Nach einer Homogenisierungsglühung zeigen beide Legierungen ein grobkörniges Ausgangsgefüge mit starker Zwillingsbildung (Abb.4, Abb.5).



Abb.3: Gefüge von IN 617

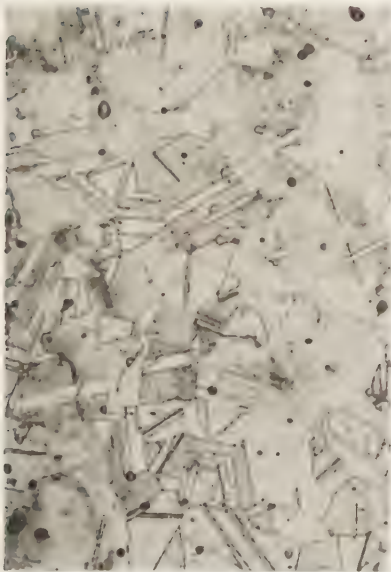


Abb.4: Gefüge von Ni10Cr

0,2 mm

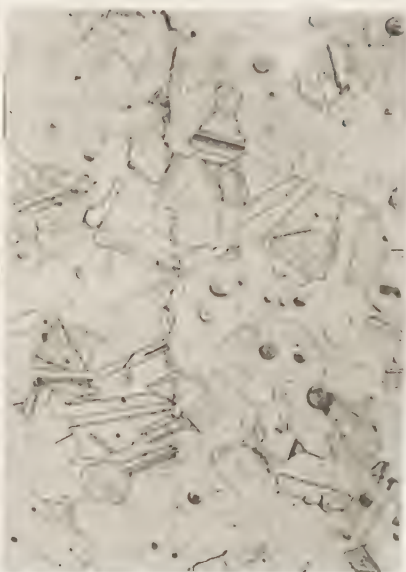


Abb.5: Gefüge von Ni25Cr

0,2 mm

2.1.3 Vorbehandlung der Gravimetrieproben

Der Einfluß der Oberflächenpräparation auf das Oxidationsverhalten kann im Extremfall zur völligen Verfälschung der Meßergebnisse führen (/11/-/13/). Aus diesem Grund wurde auf eine sorgfältige und reproduzierbare Probenvorbehandlung großen Wert gelegt.

Für die thermogravimetrischen Messungen wurden zunächst Stücke der gewünschten Größe (ca. 25 mm x 15 mm x 2 mm) mit einer wassergekühlten Korundscheibe bei langsamen Vorschub geschnitten. Alle Seiten wurden anschließend in kleinen Abstufungen bis zur Körnung 1200 aus SiC-Papier naßgeschliffen. Das Polieren der flachen Seiten mit Diamantspray der Körnungen 6 μ , 3 μ und 1 μ lieferte den Ausgangszustand für die Gravimetrie. Die genaue Bestimmung der Oberfläche erfolgte durch Ausmessen mit einer Mikrometerschraube. Vor und nach jedem Versuch wurde zusätzlich jede Probe gewogen, um eine mögliche Oxidabplatzung nachweisbar zu machen. Der letzten Arbeitsgang vor dem Einbau der Proben in die Thermowaage war ein gründliches Entfetten (mit Trichloräthylen und Aceton) und Reinigen (mit analysenreinem Propanol) der Oberfläche.

2.1.4 Reinsubstanzen

Neben den oben aufgeführten Legierungen wurden für die in Kapitel 5 beschriebenen, gasanalytischen Untersuchungen Reinsubstanzen benutzt.

Da Chrom das für die Korrosion technischer Legierungen in verunreinigtem Helium entscheidende Element zu sein scheint, dort Oxid und Karbide bildet, ergibt sich die in Tab.4 dargestellte Auswahl an Materialien.

Platin steht dabei stellvertretend für eine rein katalytisch wirkende Festkörperoberfläche, an der die Tendenz des Gases, den thermodynamischen Gleichgewichtszustand einzustellen, untersucht werden kann.

Tab.4: Liste der Reinsubstanzen

Material	Form	Reinheit
Cr	Scheibchen	99.9 %
Cr	Pulver	99. %
Cr ₂ O ₃	Pulver	99.8 %
Cr ₃ C ₂	Pulver	99.9 %
Pt	Draht	99.999 %

Cr₂O₃ und Cr₃C₂ lagen so feinkörnig vor, daß sie durch den Gasstrom im Glühofen vom Probenträger geblasen worden wären. Deshalb wurden mit Hilfe einer Teflon-Matrize brikettförmige Tabletten hergestellt.

2.1.5 Gasphasen

Die Zielsetzung, eine Klärung der grundlegenden Vorgänge bei der Hochtemperaturkorrosion von hochwarmfesten Legierungen in Reaktorhelium zu erreichen, führt nicht nur auf die Verwendung von Reinsubstanzen zur Vereinfachung der Verhältnisse, sondern auch auf die Benutzung von Heliumatmosphären mit geringerer Anzahl von Verunreinigungs-komponenten, bei gleicher, im HHT-Testgas spezifizierten Konzentration (Teilatmosphären).

Dies bietet folgende Vorteile:

- Die Wechselwirkung einzelner Gasbestandteile mit dem Werkstoff oder einer Reinsubstanz kann ohne Beeinflussung durch weitere Gaskomponenten untersucht werden.
- Die Beeinflussung der Gaskomponenten untereinander kann durch Vergleich des Reaktionsgeschehens in verschiedenen Gasphasen ermittelt werden.
- Der komplexe Korrosionsvorgang im Reaktorhelium kann aus Ergebnissen von Einzelversuchen zusammengesetzt werden.
- Die Ergebnisse von Versuchen in Teilatmosphären sind nicht nur auf das HHT-Testgas übertragbar, sondern lassen sich auch auf anders spezifizierte Reaktorheliumatmosphären anwenden.

Daneben dienen Versuche an Luft und in einem $\text{Ar-H}_2\text{-H}_2\text{O}$ - Gasgemisch zur Ermittlung der Oxidationskinetik der Legierung IN 617 in Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck.

Die Bestimmung des Aufkohlungsverhaltens der beiden Modellwerkstoffe im H_2/CH_4 - Gemisch dient, über die Anpassung eines modellgestützten Rechnerprogrammes, zur Abschätzung des Kohlungsverhaltens von IN 617.

In Tab.5 sind alle im Rahmen dieser Arbeit benutzten Gasatmosphären zusammengefaßt.

Tab.5: Gasphasen

a) verunreinigtes Helium, Sollzusammensetzung* in vpm

Bezeichnung	He	H ₂	H ₂ O**	CH ₄	CO	N ₂	CO ₂
HHT (alt)	Rest	60	10	6	60	5	6
HHT (neu)	Rest	50	10	5	50	5	5
He-H ₂ (/H ₂ O)	Rest	60	10	-	-	-	-
He-H ₂ -CH ₄	Rest	60	10	6	-	-	-
He-CO-CO ₂	Rest	-	10	-	60	-	6
HHT ohne CH ₄	Rest	50	10	-	50	5	5

b) ausschließlich oxidierende Gase

- Luft (Sauerstoffpartialdruck ca. 0,21 bar)

- Ar - H₂ - H₂O: 88,5 Vol% Ar
9,8 Vol% H₂
1,6 Vol% H₂O

c) massiv aufkohlendes Gas

- H₂ - CH₄: 1,14 Vol% CH₄
Rest H₂

* Die Abweichung der Ist- von der Sollzusammensetzung gemäß Zertifikat des Gaslieferanten ist kleiner als 10 %.

** Der Wassergehalt der Gase versteht sich als zeitlich gemittelter Wert, der nicht durch die Zusammensetzung in der Druckgasflasche bedingt ist, sondern durch die Desorption in den Apparaturen hervorgerufen wird.

2.2 Die massenspektrometrische Gasanalyse

Während die Gravimetrie bei komplexen Korrosionsabläufen nur den resultierenden Gesamtgewichtseffekt wiedergeben kann, erhöht eine simultane Analyse des Reaktionsgases die Informationsdichte und läßt somit eher Rückschlüsse auf Einzelreaktionen zu. Dieser Grund führt in jüngster Zeit zunehmend zum Einsatz von gasanalytischen Geräten zur on-line Charakterisierung und Kontrolle korrosiver Hochtemperaturatmosphären /14/. Im speziellen Fall des verunreinigten Heliums werden dazu Gaschromatographen benutzt /15/-/17/, sicherlich nicht zuletzt aufgrund der im Vergleich zum Massenspektrometer einfacheren Handhabung.

Nimmt man den hohen experimentellen Aufwand in Kauf, so bietet die massenspektrometrische Gasanalyse zwei wesentliche Vorteile:

- Der Massendurchlauf kann so schnell erfolgen, daß kurzzeitige Zusammensetzungsänderungen (Aufheizvorgänge ect.) registrierbar sind.
- Im Gegensatz zum Gaschromatographen kann H_2O quantitativ nachgewiesen werden.

2.2.1 Beschreibung der Apparatur

Der Forderung, Konzentrationen im ppm-Bereich messen zu können, kann nur mit einer Anlage entsprochen werden, deren Restgasdruck kleiner ist, als der kleinste nachzuweisende Partialdruck jeder Gaskomponente. Ein Gesamtanalysendruck von maximal ca. 10^{-4} mbar - bedingt durch die Verwendung eines Sekundärelektronenvervielfachers (SEV) - führt somit auf einen Restgasdruck kleiner 10^{-10} mbar. Gleichzeitig muß das Auflösungsvermögen der Nachweisgeräte die quantitative Analyse so geringer Partialdrucke erlauben. Unter besonderer Berücksichtigung dieser Kriterien wurde die in Abb.6 schematisch dargestellte Apparatur aufgebaut.

Gasanalyse

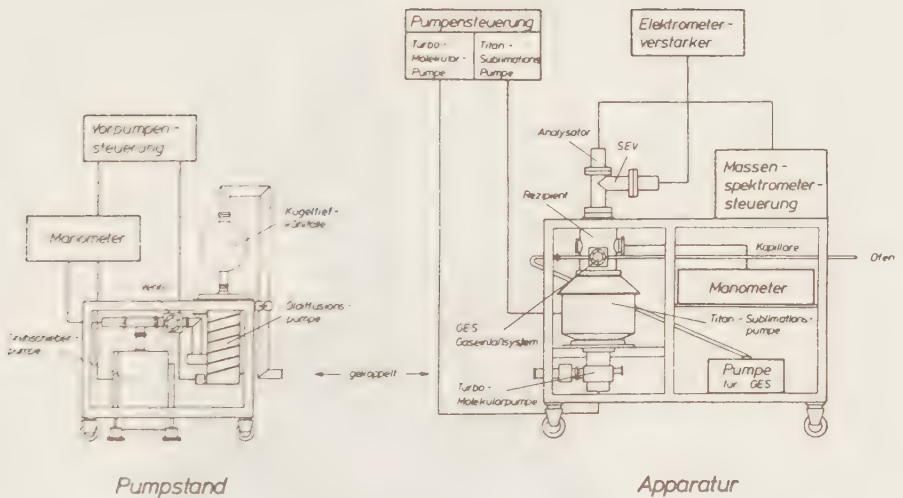


Abb.6 Schematische Darstellung der Gasanalysenapparatur

Das ausgezeichnete Ultrahochvakuum im Rezipienten wird durch ein aufwendiges Pumpensystem erreicht. Eine Öldiffusionspumpe (Edwards E04-W) gekoppelt mit einer Drehschieberpumpe (Edwards EU12) liefert das "Vorvakuum" für die eigentliche Hauptpumpe, eine Turbomolekularpumpe (Balzers TPU 110). Die mit flüssigem Stickstoff (LN_2) betriebene Tiefkühlkugelfalle hat die Aufgabe, abdampfendes und rückkriechendes Treibmittel zu kondensieren und auszufällen, so daß das vor der Pumpe befindliche Restgas kohlenwasserstofffrei bleibt. Sämtliche Kleinflanschverbindungen zwischen Turbomolekularpumpe und Öldiffusionspumpe wurden mit Aluminiumultradichtscheiben ausgeführt. Zur Steigerung der Dichtigkeit wurde bewußt auf die sonst übliche Umwegleitung verzichtet. Die Turbopumpe ist am Behälter einer Titansublimationspumpe (Balzers USP 035) angeflanscht. Dieser wird mit Hilfe einer automatischen LN_2 - Nachfüllanlage mit Einpunktregelung gekühlt. Die Titansublimationspumpe soll das für leichte Gase ungünstige Kompressionsverhältnis der Turbomolekularpumpe ausgleichen.

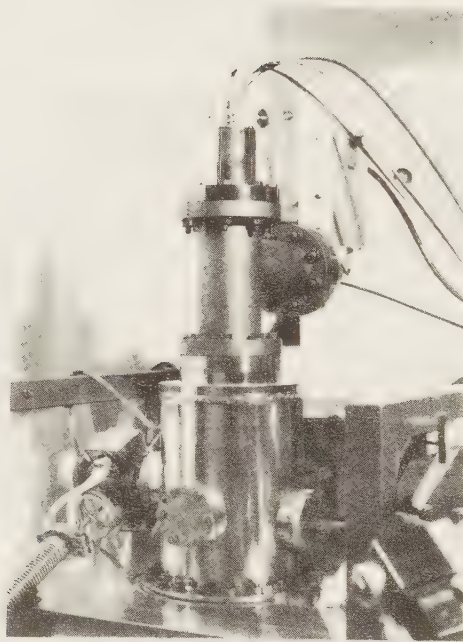


Abb.7: Rezipient mit Analyseneinheit

Im Rezipient befindet sich die Analyseneinheit des Massenspektrometers (Abb.7). Dabei handelt es sich um einen Quadrupolanalysator (Balzers QMA 140) mit einer gasdichten Ionenquelle und einem 90° versetzten SEV. Auf die Theorie der Massendiskriminierung mit Hilfe eines elektrischen Quadrupolfeldes soll hier nicht eingegangen werden. Sie wird in der Literatur ausführlich dargestellt /18/-/20/. An den seitlichen CF35 - Flanschen des Rezipienten sind eine offene Totaldruckmeßröhre (Balzers IMR 132), sowie das Gaseinlaßsystem (Balzers GES 010) befestigt. Die Gaszuführung erfolgt durch zweistufige Druckreduktion entmischungsfrei. Mit einer Kapillare, welche im Winkel von 90° in den Gasstrom ragt, wird durch eine Drehschieberpumpe (Balzers DUO 1,5 A) kontinuierlich Gas zum Vorraum eines Gaseinlaßventiles abgeführt. Der Durchmesser der Kapillare ist der Pumpensaugleistung so angepaßt, daß die Strömung laminar erfolgt und der Druck auf ca. 1 mbar redu-

ziert wird.

Über ein mittels eines Handrades regelbares Ventil gelangt das Gas durch eine Platinblende (Molekularleck) in die gasdichte Ionenquelle (Abb.8).

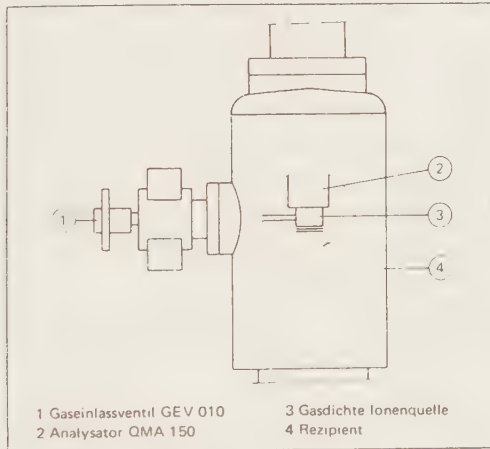


Abb.8: Gaseinlaß in die gasdichte Ionenquelle

Da das Gas ständig laminar dem Ventilverraum zufließt und von dort abgepumpt wird, somit nur ein Bruchteil in den Rezipienten gelangt, erfolgt hier keine Fraktionierung. Der molekulare Gasfluß in die Ionenquelle führt sicherlich zu einer Bevorzugung der leichteren Komponenten. Da aber der Abpumpvorgang den gleichen Strömungsgesetzen gehorcht, hat eine Partialdruckänderung am Kapillareingang eine prozentual gleichgroße Änderung in der Ionenquelle zur Folge.

Die Verwendung einer gasdichten Ionenquelle in Kombination mit einer direkten Gaszuleitung reduziert den Gasverbrauch um ca. 99% und erhöht die Meßgeschwindigkeit, weil im Gegensatz zur offenen Quelle die Notwendigkeit umgangen wird, die Einstellung des dynamischen Gleichgewichtes im gesamten Rezipienten abzuwarten.

In der Ionenquelle erfolgt die Ionisation der Gasmoleküle

durch Elektronenstoß. Die fünf einstellbaren Potentiale werden so gewählt, daß Elektronen an der Eintrittsblende des Analysators abgebremst, die positiven Ionen beschleunigt werden. Nach Passieren dieser Blende treten die Ionen in das Quadrupolfeld ein und werden nach dem Verhältnis von Masse zu Ladung (m/q) gefiltert. Nur Ionen eines über das Steuergerät vorgegebenen m/q - Wertes durchlaufen das Quadrupolfeld unabgelenkt, werden an dessen Ende durch einen Kondensator um 90° abgelenkt und treffen auf die Konversionsdynode des SEV. Der Vorteil eines um 90° versetzten SEV gegenüber einer axialen Anordnung besteht in seiner Lage im lichteoptischen Schatten, so daß Neutralteilchen, schnelle Ionen und kurzwellige Lichtquanten, die den Hauptbestandteil des Untergrundes verursachen, ausgefiltert werden.

Das vom SEV gelieferte Signal wird einem Gleichstrom-Elektrometer-Verstärker zugeführt und in eine Spannung umgewandelt.

Durch sorgfältiges Ausheizen und lange Pumpzeiten (ca. 3 Wochen nach einer Belüftung) wird im Rezipient ein Restgasdruck von $2 \cdot 10^{-11}$ mbar erreicht. Das Auflösungsvermögen für die Verunreinigungs-komponenten des Heliums wird dadurch bestimmt und beträgt etwa 0.1 ppm. Die eingangs geschilderten Anforderungen konnten somit befriedigend erfüllt werden.

2.2.2 Registrierung und quantitative Auswertung

Das Elektronenbombardement in der Ionenquelle führt nicht nur zur Ionisierung der Gasmoleküle, sondern auch zu einer Aufspaltung in Fragmentionen. Für jede Gasart ergibt sich dadurch eine charakteristische Bruchstückverteilung, welche von der Temperatur des Gases bzw. der Ionenquelle, der Elektronenenergie, der Beschleunigungsspannung und der Massendiskriminierung abhängt [21]. Die einzelnen Fragmentionen der verschiedenen Gasbestandteile überlagern sich (siehe Abb. 9), so daß direkte quantitative Aussagen über die Zusammensetzung der Gasmischung nicht möglich sind. Die Auswertung kann nur mit Hilfe eines mathematischen Formalismus erfolgen, der hier kurz

dargestellt wird:

Ein Analysengemisch enthalte n Komponenten mit den Partialdrucken $p_1, p_2, \dots, p_n$. Es werden m Masselinien $m_1, m_2, \dots, m_m$ zur Analyse herangezogen. Auf diesen Masselinien mißt man die Ionenströme $I(m_1), I(m_2), \dots, I(m_m)$.

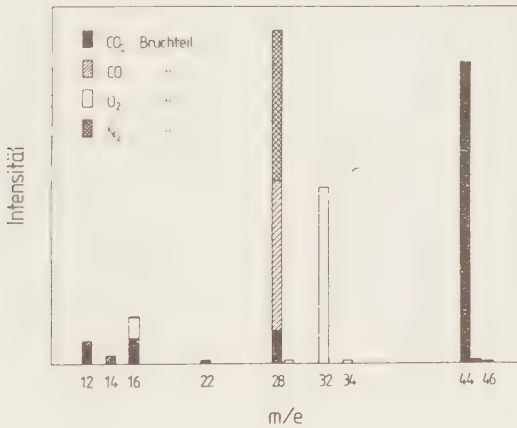


Abb.9: Spektrum einer Gasmischung

Da jede Substanz zum Ionenstrom $I(m_i)$ beitragen kann, ergibt sich folgender Ansatz:

$$I(m_i) = I(m_i, 1) + I(m_i, 2) + \dots + I(m_i, n) \quad i=1, 2, \dots, m \quad (2.1)$$

Dabei ist $I(m_i, k)$ der Stromanteil der k -ten Komponente auf der Masse m_i . Sei weiter der Ionenstrom auf der Bezugsmasse (base-peak) der k -ten Substanz I_{bk} , so läßt sich Gleichung (2.1) erweitern zu:

$$I(m_i) = I(m_i, 1) \frac{I_{b1} p_1}{(I_{b1} p_1)} + \dots + I(m_i, n) \frac{I_{bn} p_n}{(I_{bn} p_n)} \quad i=1, 2, \dots, m \quad (2.2)$$

Definiert man die Bruchstückhäufigkeit (cracking-pattern) a_{ik}

der k-ten Substanz auf der Masse m_i und die Empfindlichkeit e_k des Massenspektrometers für die k-te Substanz mit

$$a_{ik} = I(m_i, k) / I_{bk} \quad (2.3)$$

$$\text{und} \quad e_k = I_{bk} / p_k, \quad (2.4)$$

so folgt aus (2.2), (2.3) und (2.4):

$$I(m_i) = a_{i1} e_1 p_1 + \dots + a_{in} e_n p_n \quad i=1, 2, \dots, m \quad (2.5)$$

In Matrizenschreibweise lautet Gleichung (2.5):

$$\begin{pmatrix} I(m_1) \\ I(m_2) \\ . \\ . \\ . \\ . \\ I(m_m) \end{pmatrix} = \begin{pmatrix} a_{11} & a_{12} & \dots & a_{1n} \\ a_{21} & a_{22} & \dots & a_{2n} \\ . & . & \dots & . \\ . & . & \dots & . \\ . & . & \dots & . \\ . & . & \dots & . \\ a_{m1} & a_{m2} & \dots & a_{mn} \end{pmatrix} * \begin{pmatrix} e_1 p_1 \\ e_2 p_2 \\ . \\ . \\ . \\ . \\ e_n p_n \end{pmatrix} \quad (2.6)$$

Das ist gleichbedeutend mit:

$$j = A * p_e \quad (2.7)$$

Dabei ist j der Stromvektor, A die Matrix der Bruchstückhäufigkeiten und p_e der mit den Empfindlichkeiten komponentenweise multiplizierte Druckvektor.

Der erste Schritt bei der Auswertung ist somit die Bestimmung von p_e aus Gleichung (2.7). Anschließend können bei bekannten Empfindlichkeitswerten die Partialdrucke $p_1, p_2, \dots, p_n$ errechnet werden.

In /22/ sind die verschiedenen Lösungsmethoden zusammengestellt. Auf nähere Einzelheiten soll deshalb hier nicht eingegangen werden. Als sinnvollstes Verfahren zur Lösung der Gleichung (2.7) erwies sich - aufgrund der speziellen Problemstellung dieser Arbeit - eine Kombination zwei Verfahren, die

in der Literatur als Solo- und Residuenmethode bekannt sind. Dabei werden zunächst die Massen ausgewertet, deren Peaks nur von einer einzigen Gaskomponente hervorgerufen werden. Der Beitrag dieser Substanzen zu den übrigen Ionenströmen kann unter Benutzung der Bruchstückhäufigkeiten berechnet und von den gemessenen Intensitäten abgezogen werden. Das Gleichungssystem (2.7) vereinfacht sich dadurch erheblich und kann entweder direkt (wenn es quadratisch ist) invertiert oder mit Hilfe einer linearen Ausgleichsrechnung gelöst werden.

Die bisherigen Ausführungen verdeutlichen, daß eine sinnvolle Auswertegeschwindigkeit nur mit Hilfe einer Rechanlage erreicht werden kann. Aus diesem Grund wurde die Meßdatenerfassung und -auswertung im On-line-Betrieb durch einen Rechner (HP 1000L) durchgeführt. Während die Programmierung des Massenspektrometers durch eine Zusatzplatine am Steuergerät (Balzers QMG 511) erfolgen kann, werden die gemessenen Ionenströme ständig vom Rechner erfaßt, die Partialdrucke mit Hilfe eines umfangreichen Auswerteprogrammes errechnet, am Bildschirm zur Kontrolle ausgegeben und mittels einer Rechner-Rechner-Kopplung an den Institutsrechner (HP 1000E) zur Speicherung und späteren Weiterverarbeitung übermittelt. Durch diese Anordnung werden nicht nur hohe Meßgeschwindigkeiten erreicht, zudem stehen die Meßergebnisse in Form der Komponentenkonzentrationen sofort zur Verfügung und gestatten gerade bei Versuchen mit Wechsel der Gasphase eine wesentlich flexiblere Durchführung.

2.2.3 Eichung zur quantitativen Analyse kleinster Gaskonzentrationen

Voraussetzung für eine quantitative Analyse ist die Kenntnis der für die Auswertung notwendigen Größen, Bruchstückhäufigkeiten und Empfindlichkeiten.

Die Bruchstückhäufigkeiten einer Gaskomponente k werden ermittelt, indem dieses Gas in reiner Form in die Analyseneinheit eingelassen und das Massenspektrum aufgenommen wird. Aus

Gleichung (2.3) ergeben sich dann durch Normierung der gemessenen Intensitäten auf den Basispeak die Werte für a_{ik} . Die Bruchstückhäufigkeiten werden in einer Matrix zusammengefaßt und dem Auswerteprogramm eingegeben. Es zeigte sich eine, auch über lange Zeiträume hinweg, gute Konstanz der ermittelten Werte, solange keine Veränderung der Ionisierungsbedingungen erfolgte.

Die Bestimmung der Empfindlichkeiten gestaltete sich demgegenüber weitaus schwieriger. In Abb.10 ist die Abhängigkeit des Ionenstromes I vom Druck p am Beispiel des Heliums dargestellt. Im sonst üblicherweise benutzten Druckbereich (Analysendruck ca. 10^{-4} mbar) ist die geforderte Proportionalität zwischen Strom und Partialdruck erfüllt, bei niedrigen Drucken, also gerade in dem für die Analyse geringer Komponentenkonzentrationen interessierenden Bereich, zeigt sich eine Abweichung von der Linearität.

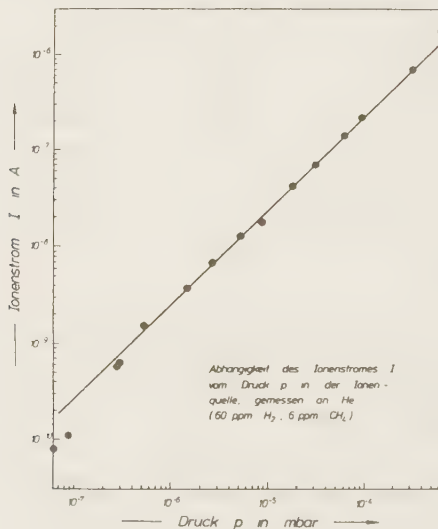


Abb.10: Abhängigkeit des Ionenstromes I vom Druck p gemessen an Helium

Tatsächlich konnten die aus Messungen an Reingasen bestimmten Empfindlichkeitswerte für die quantitative Analyse der hochverdünnten Gase nicht benutzt werden. Die Eichung erfolgte deshalb mit Hilfe eines Eichgases, welches die zu untersuchenden Verunreinigungen mit Konzentrationen von ca. 100 ppm enthält. Zur Bestimmung der Empfindlichkeiten wird dieses Gas bei unterschiedlich geöffnetem Gaseinlaßventil in den Rezipienten eingelassen, der Totaldruck gemessen und ein Spektrum registriert. Die Werte für das Produkt aus Partialdruck und Empfindlichkeit errechnen sich durch Anwendung der Solo- und Residuenmethode, da aus dem gemessenen Totaldruck und den bekannten Komponentenkonzentrationen der zugehörige Partialdruck ermittelt werden kann.

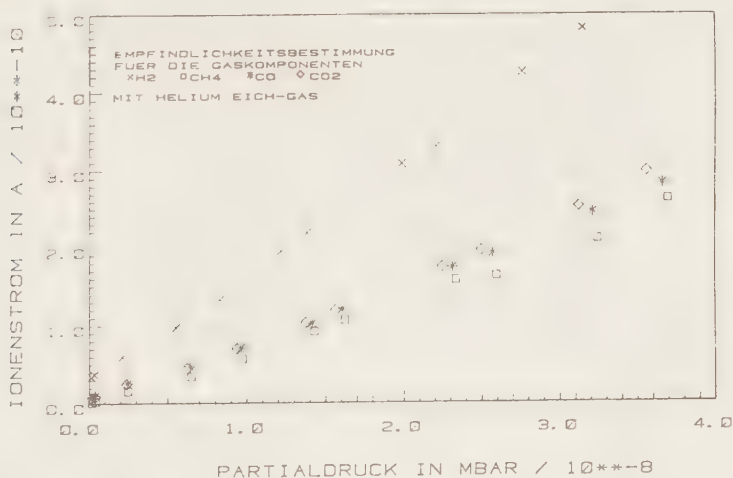


Abb.11: Eichkurven für H₂, CO, CO₂ und CH₄

In Abb.11 ist eine daraus resultierende Auftragung dargestellt. Man erkennt einen annähernd linearen Zusammenhang zwischen Ionenstrom und Partialdruck mit allerdings im Vergleich zu hohen Drucken geänderten Steigungen. Zudem liegt ein Ordinatenabschnitt vor, der vermutlich auf das Restgas im Rezipienten zurückzuführen ist und bei der Auswertung berücksichtigt werden muß.

Mit dem Ansatz

$$I_{bk} = A_k + B_k p_k \quad (2.8)$$

folgt für die Empfindlichkeit e_k nach Gl.(2.4)

$$e_k = A_k/p_k + B_k \quad (2.9)$$

A_k und B_k werden mittels linearer Regression aus den Meßpunkten im interessierenden Druckbereich ermittelt.

2.2.4 Ankopplung an gasdichte Glühapparatur und Thermowaage

Die oben beschriebene Analyseinheit wurde zur Bestimmung der Veränderung von Gaskomponentenkonzentrationen, sowohl bei Glühungen von Reinsubstanzen in HHT-Helium und Teilatmosphären, als auch bei thermogravimetrischen Messungen an IN 617 in diesen Gasphasen, benutzt. Die gasdichte Glühapparatur ist schematisch in Abb.12 dargestellt.

HHT Glühapparatur

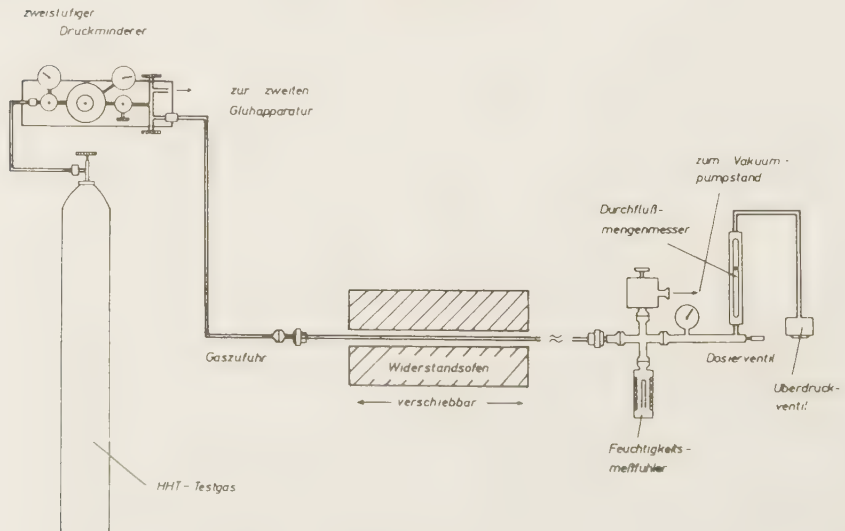


Abb.12: Gasdichte Glühapparatur

Das von der Firma BBC-Mannheim in Druckgasflaschen bereitgestellte Gas* gelangt über einen zweistufigen Druckminderer durch Edelstahlrohrleitungen in den Probenraum. Dieser besteht aus einem gasdicht gesinterten Aluminiumoxidrohr**, welches durch einen Widerstandsofen beheizt wird. Durch eine nach außen hin zunehmende Wicklungsdichte weist dieser ein sehr flaches Temperaturprofil auf. Am Ofenausgang sitzt ein Eckventil, das zum Evakuieren des Probenraumes und des gesamten

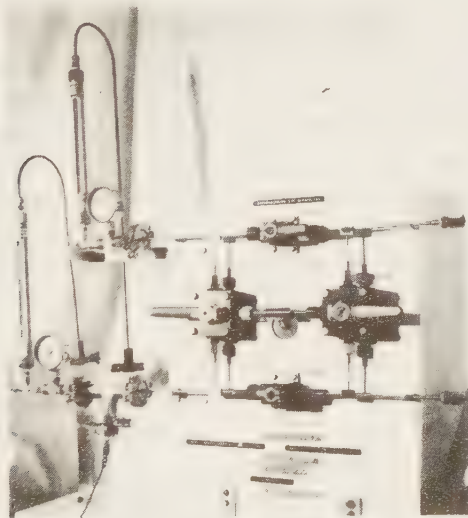


Abb.13: Ventilbrett zur Gaszuführung
für die Gasanalyse

Leitungssystems benötigt wird. Ein Durchflußmengenmesser dient zur Kontrolle des über ein Nadelventil eingestellten Gasdurchsatzes.

* Hersteller: Fa. Messer-Griesheim

** Im Lauf der Arbeit wurde das Al_2O_3 -Rohr gegen ein Quarzglasrohr ausgetauscht, was sich durch eine geringere H_2O -Freisetzung beim Aufheizen positiv bemerkbar machte.

Die Glühungen werden bei leichtem Überdruck (ca. 0,2 bar), der mit Hilfe eines Manometers verfolgt wird, ausgeführt, um sicherzustellen, daß bei Auftreten geringer Undichtigkeiten keine Luftatmosphäre einströmen kann. Ein Feuchtemeßfühler (Panametrics 1000) erlaubt eine kontinuierliche Messung des Wasserdampfdruckes. Der Gasauslaß erfolgt mittels eines Überdruckventils, das beim Evakuieren selbsttätig abdichtet.

Das in Abb.13 gezeigte Ventilbrett ist so in die Gaszu- und Ableitungen integriert, daß durch einfaches Umschalten der Ventile der Gasstrom entweder vor oder nach Überstreichen der heißen Probenoberfläche der Gasanalyse zugeführt wird. Verzichtet man auf die Untersuchung des Gases vor dem Ofen, kann der Gasauslaß der Thermowaage angekoppelt werden. Damit konnten die Veränderungen in der Gaszusammensetzung der Testgase in Glühapparatur und Thermowaage bei gleichzeitig stattfindenden Versuchen wechselweise ermittelt werden.

2.2.5 Zum Ablauf der Glühversuche von Reinsubstanzen in verunreinigtem Helium

Nach Einbringen des auf Al_2O_3 -Trägern befindlichen Probenmaterials wurde das Ofeninnenrohr und das gesamte Leitungssystem bei einem Enddruck von ca. $2 \cdot 10^{-8}$ bar mehrere Stunden evakuiert. Anschließend erfolgte eine ca. 15 stündige Spülung mit dem jeweils benutzten Testgas bei geringem Durchfluß (0,4 Nl/h), während - zur Beschleunigung der Wasserdesorption - der Probenraum bei 200 °C gehalten wurde. Vorversuche hatten gezeigt, daß bei dieser niedrigen Temperatur keine Veränderung am Probenmaterial stattfindet. Während des anschließenden, etwa 3 stündigen Aufheizvorganges bis 1000 °C erfolgte eine kontinuierliche Messung der Gaszusammensetzung. Abb.14 zeigt das Temperatur-Durchfluß-Programm, welches nach Erreichen der Solltemperatur abgearbeitet wurde: Die Temperatur wird ausgehend von 1000 °C in 50 °C-Schritten erniedrigt, bei jeder Temperatur die Gasdurchflußmenge zwischen 0,4 Nl/h und 9,25 Nl/h unter ständiger Registrierung der Gaszusammensetzung variiert.

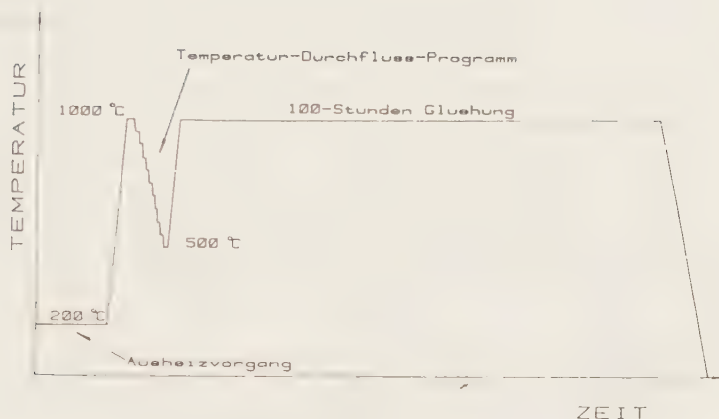


Abb.14: Temperatur-Durchfluß-Variation

Nach erneutem Aufheizen auf 1000 °C schließt sich eine ca. 100 Stunden dauernde Glühung bei 5 Nl/h mit gelegentlicher Gasanalyse an. Der etwa 10 stündige Abkühlvorgang wird wiederum kontinuierlich verfolgt.

2.3 Die UHV-dichte Thermowaage

2.3.1 Beschreibung der Apparatur

Ein verbreitetes Verfahren zur Ermittlung reaktionskinetischer Daten ist die Thermogravimetrie, d.h. die Messung der Gewichtsänderung einer Probe mit der Zeit als Funktion der Temperatur. Gegenüber älteren Definitionen seien hier isotherme Versuche eingeschlossen. Die Untersuchung der Korrosion von IN 617 in He mit nur sehr geringen Konzentrationen an reaktiven Komponenten setzt einerseits, aufgrund der zu erwartenden, geringen Gewichtsänderung, eine hochauflösende Waage voraus, andererseits muß, um eine Beeinflussung der Gasphase durch von außen eindringende Verunreinigungen zu vermeiden,

die Meßanordnung hohen Dichtigkeitsanforderungen genügen. Beide Kriterien werden von der im Rahmen dieser Arbeit aufgebauten Thermowaage erfüllt. Die Abbildung 15 zeigt schematisch diese Apparatur.

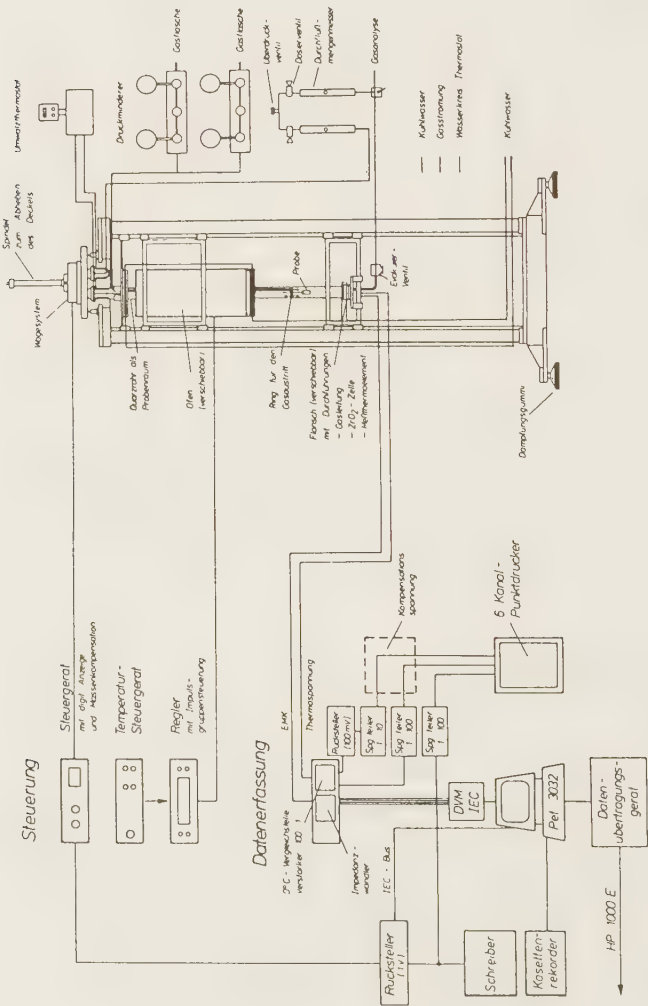


Abb.15: Schematische Darstellung der UHV-dichten Thermowaage

Die Probe ist mit einem Quarzfaden an der einen Seite des Waagebalkens einer elektromagnetisch kompensierenden Vakuummikrowaage nach Gast (Fa. Sartorius) eingehängt. Eine ausführliche Beschreibung des Meßprinzips findet sich in /23/. Durch ein etwa gleich großes Gegengewicht erfolgt eine grobe mechanische Kompensation. Die geringe Dichte des Heliums äußert sich in einer vernachlässigbar kleinen Auftriebsänderung bei Temperaturwechseln, so daß eine thermisch-asymetrische Anordnung befriedigt. Als Probenraum dient ein langes Quarzrohr, welches an den Enden mit O-Ring-Quetschverschraubungen abgedichtet ist.

Zum Probenwechsel wird der in Kugelbuchsen geführte, untere Flansch geöffnet und weggeschoben, der Wägesystemdeckel mit Hilfe einer Spindel abgenommen, der Quarzfaden der Probe am Waagebalken ausgehängt und nach unten abgelassen. Danach kann die Probe ausgetauscht werden. Dieser verhältnismäßig umständliche Vorgang ist deshalb notwendig, weil zur Dichtigkeitssteigerung auf eine Flanschverbindung in Probenhöhe verzichtet wurde.

Das Quarzrohr wird durch einen Widerstandsofen beheizt, dessen Wicklung zur Vermeidung magnetischer Induktion /24/ bivolar mit nach außen zunehmender Wicklungsdichte ausgeführt ist. Er ist vertikal verschiebbar, so daß sich in seiner oberen Stellung die Probe außerhalb, in der unteren im Maximum des Temperaturprofiles befindet. Dies ermöglicht ein schnelles Aufheizen oder Abkühlen der Probe durch Verschieben des heißen Ofens.

Der untere Flansch enthält eine vakuumdichte Durchführung für ein einseitig geschlossenes ZrO_2 - Rohr, mit dessen Hilfe der Sauerstoffpartialdruck an der Probe gemessen werden kann /25/. Im betrachteten Temperaturbereich von $850\text{ }^{\circ}C$ bis $1000\text{ }^{\circ}C$ ist keine Verfälschung der Meßergebnisse durch elektronische Leitfähigkeit zu erwarten /26/. Im Inneren des ZrO_2 - Hüllrohres ist ein Pt - Pt/Rh - Thermoelement eingebaut, welches zur Temperaturmessung und -regelung dient. Sämtliche elektrischen Durchführungen erfolgen erdfrei, um eine Beeinflussung von EMK der ZrO_2 - Zelle und Thermospannung zu vermeiden. Während der

Aufheizphase dient ein zweites, an der Ofenwicklung angebrachtes Thermoelement zur Temperaturregelung.

Das Glasgefäß, welches das Kompensationsgewicht umschließt, und das obere Ende des Quarzrohres sind doppelwandig ausgeführt und werden mit Hilfe eines Umwälzthermostaten (Fa. Haake) auf gleicher und konstanter Temperatur gehalten. Dadurch kann der Einfluß von Raumtemperaturschwankungen auf die Messung stark reduziert werden.

Das Testgas wird aus Druckgasflaschen entnommen und durch einen von zwei angeschlossenen, zweistufigen Druckminderern auf Versuchsüberdruck (ca. 0,2 bar) expandiert. Über ein dünnes, angeschmolzenes Quarzglasrohr, dessen Ende als Ring ausgeführt ist, wird das Gas rasch bis unmittelbar an die Probe geführt. Der größte Teil des Gases strömt nach Überstreichen der heißen Metalloberfläche über den unteren Flansch nach außen, ein kleiner Teil wird durch das Wägesystem und das Gefäß des Kompensationsgewichtes gedrückt. Mit Hilfe zweier Durchflußmengenmesser und nachgeschalteter Dosierventile kann der Gesamtgasdurchsatz und seine Aufteilung eingeregelt werden. Durch diese Art der Gasführung strömt das Helium nach oben und unten von der Probe weg, so daß eventuell von außen durch Mikrolecks eindringende Verunreinigungen die Gaszusammensetzung an der Probe nicht verändern. Ein Zweiwegeventil gestattet durch einfaches Umschalten die Zuleitung des Gases nach der Reaktion mit der Probe zur Gasanalyse.

Die Erfassung der während eines Versuches anfallenden Meßsignale, Thermospannung, EMK der ZrO_2 - Zelle und der in Form eines Analogspannungssignales vom Steuergerät ausgegebenen Gewichtsänderung, erfolgt nach geeigneter, entkoppelter /27/ Umwandlung durch einen Kleinrechner (Commodore 3032). Mit Hilfe eines Programmes wird ständig aus der Gewichtsänderung die flächenbezogene Gewichtsänderung, aus der Thermospannung die Temperatur und aus der EMK und der Temperatur der Sauerstoffpartialdruck berechnet und angezeigt. Durch die Möglichkeit, die Meßkurve zu jedem Zeitpunkt graphisch darzustellen, kann ein rascher Überblick über den Versuchsablauf gewonnen werden. Die ausgewerteten Meßdaten werden vom Rechner diskon-

tinuierlich auf handelsüblichen Kassetten abgespeichert. Von dort erfolgt die Übertragung auf den Institutsrechner (HP 1000 E). Zur Datensicherung gegen Stromausfall ect. registriert zusätzlich ein Punktdrucker alle Meßsignale.

Das Auflösungsvermögen einer Mikrowaage wird bei Hochtemperaturmessungen im wesentlichen durch Konvektionsströmungen begrenzt /28/. Durch die ausgezeichnete Wärmeleitfähigkeit des Heliums tritt dieser Effekt hier in den Hintergrund, so daß Gewichtsänderungen bis hinab zu 10^{-5} Gramm in 100 Stunden nachweisbar sind.

2.3.2 Ablauf der Messung

Nach Einbau der Probe und erfolgter Gewichtskompensation wird die gesamte Anlage ca. 18 h bei $2 \cdot 10^{-6}$ mbar evakuiert und anschließend 2 h mit dem jeweiligen Reaktionsgas gespült. Die Durchflußmenge beträgt bei allen Messungen 4,8 Nl/h durch den Probenraum und 1.0 Nl/h durch das Wägesystem. Der Ofen wird in der oberen Stellung (Probe kalt) auf Solltemperatur gebracht und anschließend über die Probe geschoben. Sobald diese die Versuchstemperatur erreicht hat, beginnt die Meßwerterfassung. Bei Versuchsende wird diese abgebrochen, der Ofen hochgeschoben und ausgeschaltet, die Gasspülung aber bis zur völligen Abkühlung fortgesetzt.

Die Analyse des Reaktionsgases erfolgt während des Auf- und Abkühlvorganges quasi-kontinuierlich, während des isothermen Haltens gelegentlich.

2.4 Zur Thermogravimetrie in unverdünnten Atmosphären

2.4.1 Die Thermowaage I

Neben der UHV-dichten Thermowaage wurde für die gravimetrischen Messungen zur Oxidation an Luft und im Ar-H₂/H₂O-Gasgemisch, sowie zur Bestimmung der Aufkohlungskinetik der beiden Modellwerkstoffe in H₂/CH₄ eine bereits vorhandene Apparatur benutzt (Thermowaage I). Beschreibungen finden sich in /29/ und /30/.

2.4.2 Gasversorgung mit unverdünnten Atmosphären

2.4.2.1 Oxidierende Atmosphären

Die Untersuchung der Oxidationskinetik von IN 617 und deren Sauerstoffpartialdruckabhängigkeit erfolgte an Luft und im Ar-H₂-H₂O-Gasgemisch. Luft wurde einem Pressluftanschluß entnommen, mittels eines Molekularsiebes getrocknet und entfettet und bei niedrigen Strömungsgeschwindigkeiten gleichmäßig über die Probe geleitet.

Die Einstellung eines im Vergleich zum HHT-Testgas ähnlichen Sauerstoffpartialdruckes erfolgte mit einem Gemisch aus Argon, Wasserstoff und Wasser. Das Verhältnis von Wasser zu Wasserstoff sollte gleich dem im HHT-Testgas (1:6) vorgegebenen sein. Um in den Zuleitungen eine Wasserkondensation zu vermeiden, wurde der Ar-Anteil so gewählt, daß sich der Taupunkt der Gasmischung unter die Raumtemperatur absenkte. Aus Gründen der Sicherheit bietet sich ein Ar/H₂-Verhältnis von 1:9 an, welches bei auftretenden Lecks nicht explosiv sein sollte /31/. Nach /32/ errechnet sich somit ein Taupunkt von 14,6 °C. Der daraus resultierende Wasserdampfgehalt von 1,6 % liegt weit unter den Werten, bei denen eine merkliche Beeinflussung des Oxidationsmechanismus erwartet wird /33/-/35/.

Die Einstellung des gewünschten H₂O-Gehaltes erfolgt durch definierte Befeuchtung eines Gasgemisches aus 90% Ar und 10% H₂. In einer ersten Blubberstrecke wird das Gas zunächst an H₂O bei höherer Temperatur gesättigt. Anschließend kann durch Kondensation in zwei hintereinandergeschalteten Blubberflaschen, die sich in einem auf 14,6 °C thermostatisierten Wasserbad befinden, der angestrebte H₂O-Anteil eingestellt werden.

2.4.2.2 Aufkohlende Atmosphäre

Die gravimetrischen Aufkohlungsexperimente an den beiden Modellwerkstoffen Ni10Cr und Ni25Cr erfolgten in einem Methan-Wasserstoff-Gemisch mit 1,14 Vol% CH₄. In Tab. 6 ist die

Kohlenstoffaktivität des Gases als Funktion der Temperatur eingetragen.

Tab.6: Kohlenstoffaktivität a_c des H_2/CH_4 -Gases

Temperatur (K)	1123.	1173.	1223.
a_c	0.39	0.59	0.86

Das Gas wird über eine Zweikreismischanlage mit Spül- und Evakuierungsmöglichkeit (Abb.16) der Thermowaage I zugeführt. Durch Reinigung des Gases mittels Oxisorb^R-Filter und Molekularsiebe, sowie der ausschließlichen Verwendung metallischer Zuleitungen, kann der H_2O -Gehalt so niedrig gehalten werden, daß die Cr_2O_3 -Bildung vermieden wird.

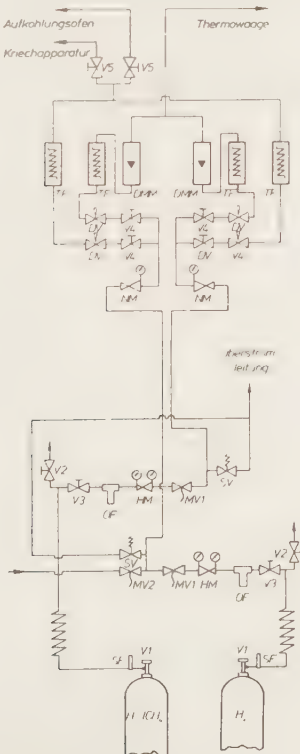


Abb.16: Die Gasversorgungsanlage

- DM Durchflußmeßmesser
- DV Dosierventil
- NM Hochdruckminderer
- M Manometer
- NM Niederdruckminderer
- OF OXISORB - Filter
- SV Sicherheitsventil
- V Molekularsieb
- V Ventil

Auf die Herstellung der aufkohlenden Atmosphäre durch Mischen ihrer Reinkomponenten wurde in Anbetracht des ungünstigen Mengenverhältnisses verzichtet. Das vorgemischte Gas wurde Druckgasflaschen entnommen. Daneben diente reiner Wasserstoff zur Reduktion des während des Aufheizvorganges gebildeten Oxides.

2.4.3 Versuchsführung

Die Thermowaage I gestattet es nicht, den Ofen bei geschlossenem Probenrezipienten unabhängig von der Probe aufzuheizen. Damit ergeben sich für die Versuche in $\text{Ar-H}_2/\text{H}_2\text{O}$ und CH_4/H_2 die durch die Ofenträgheit bedingten Aufheiz- und Abkühlzeiten (Aufheizen ca. 30 Minuten, Abkühlen mehrere Stunden). Während der Aufheizphase bildet sich auch in CH_4/H_2 -Atmosphäre, bedingt durch die starke H_2O -Freisetzung des Rezipienten, eine dünne Oxidschicht, welche die Aufkohlung behindert. Aus diesem Grund wurde bei den Messungen der in Abb.17 dargestellte Temperatur-Zeit-Verlauf eingehalten.

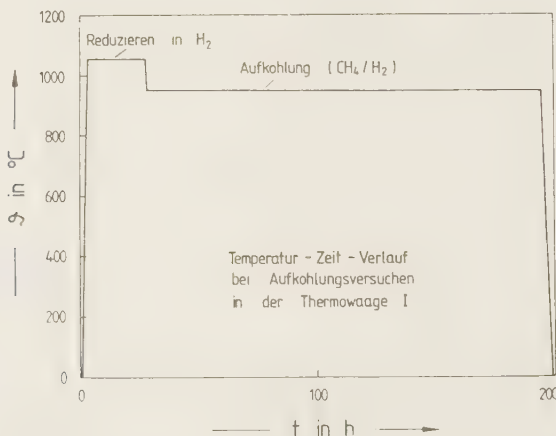


Abb.17: Temperatur-Zeit-Verlauf bei Aufkohlungsversuchen

Nach dem Spülen der Apparatur mit reinem Wasserstoff wird der Ofen auf eine höhere Temperatur (1050 °C) aufgeheizt und das entstandene Oxid reduziert. Erst wenn keine Gewichtsänderung mehr beobachtet werden kann (ca. 24 h), erfolgt die Umschaltung auf CH_4/H_2 mittels der Gasmischanlage (Abb.16); die Aufkohlung beginnt.

2.5 Metallographie und Mikroanalyse

Die Untersuchung der Wechselwirkung einer als korrosionsbeständig bekannten Nickelbasislegierung mit einer stark verdünnten Gasatmosphäre läßt eine geringe Bildung von Korrosionsprodukten und Veränderung des Ausgangsgefüges erwarten. Deshalb müssen zum sicheren Nachweis mehrere unabhängige metallographische Untersuchungsverfahren benutzt werden.

Standardverfahren waren Lichtmikroskopie von Probenschliffen und Rasterelektronenmikroskopie mit energiedispersiver Analyse (REM mit ED-Analyse) von Oberflächen und Querschliffen im unbeeinflussten und tiefgeätzten Zustand. Daneben wurden andere Methoden wie Röntgenfeinstrukturuntersuchung, Transmissionselektronenmikroskopie (TEM) und Augerspektroskopie* benutzt. Im folgenden sei kurz auf einige Besonderheiten, die über die sonst üblichen Arbeitstechniken hinausgehen, hingewiesen und wichtige Verfahrensparameter angegeben.

Die Vorbereitung von Querschliffen zur Lichtmikroskopie verlangt aufgrund der sehr dünnen Oxidschichten ein Verfahren, welches sehr hohe Randschärfen (keine Abrundung) liefert. Diese Anforderung erfüllt das System "Technotron" (Fa. Kulzer), bei dem die Körnung als hochviskose Diamantaufschlammung auf einer Scheibe mit unterschiedlich harten Zonen wirkt. Ein Dreikomponenten-Einbettmittel auf Polyesterbasis (Technovit 4000) verringert die Spaltenbildung am Probenrand.

Die Sichtbarmachung der unterschiedlichen Gefügebestandteile erfolgte durch Aufbringen von Interferenzschichten. Diese

* Für die Augeranalyse danke ich Herrn Dr. Auer und Herrn Rollicg, Inst. f. Werkstoffwissenschaften IV

Methode wird von Bühler und Hougardy /36/ beschrieben. Neben dem Bedampfen mit ZnSe in einer Kleinbedampfungsanlage erwies sich das reaktive Sputtern in einer Konstrastierkammer (Fa. Leitz) als geeignet, die unterschiedlichen Phasen zu entwickeln. Bei letztgenanntem Verfahren wird in einer Vakuumkammer durch eine Glimmentladung eine Eisenoxidschicht aufgebracht. Detaillierte Angaben finden sich z.B. in /37/ und /38/. Eine Optimierung der Verfahrensparameter (Druck, Emissionsstrom, Sputterdauer ect.) für die Anwendung dieser Methode zur Sichtbarmachung und Unterscheidung der Korrosionsprodukte von IN 617 wurde in /39/ durchgeführt.

Das reaktive Sputtern führt zu keiner chemischen Reaktion zwischen Schichtwerkstoff und Grundmaterial. Somit wird der Flächenanteil einer Phase richtig, d.h. unverändert, wiedergegeben. Aus diesem Grund eignet sich dieses Verfahren ausgezeichnet zur Vorbereitung von Schliffen für die quantitative Gefügeanalyse. Letztere wurde zur Charakterisierung der in CH_4/H_2 erfolgten Aufkohlung halbautomatisch mit Hilfe eines am Institutsrechner angeschlossenen Digitalisiertisches durchgeführt - ein Verfahren, welches sicherlich mühevoller, aber auch genauer als automatische Auswertemethoden ist.

Der Nachweis von Auf- und Entkohlungs Vorgängen am REM ist aufgrund des geringen Kontrastes zwischen Metallmatrix und Karbiden nur möglich, wenn vorher ein Höhenunterschied erzeugt wird. Dies erfolgt durch einen potentiostatischen, elektrochemischen Abtrag der Legierung unter Bedingungen, bei denen die Karbide nicht oder wesentlich langsamer in Lösung gehen (Tiefätzen) /40/. In Vorversuchen wurden die Stromdichte-Potential-Kurven der untersuchten Legierungen in verschiedenen Elektrolyten ermittelt /41/, /42/ und mit den Angaben für Ausscheidungsphasen in Nickelbasislegierungen, /43/ und für Karbide in Stählen /44/ verglichen. Es erwies sich eine Lösung aus 10 Vol% HCl in Methanol mit 2 Gew.% Weinsäure bei einem Potential von 80 mV bis 120 mV bezogen auf gesättigte Kalomel-elektrode als geeignet.

Die TEM-Untersuchungen wurden an einem Gerät der Firma Philips (EM 400) durchgeführt. Dieses Elektronenmikroskop ist mit

einem STEM- und einem EDAX-Zusatz ausgestattet und erlaubt Elementanalysen im Nanometerbereich. Die Herstellung durchstrahlbarer Proben erfolgte nach der für Nickelbasislegierungen üblichen Methode des Düsenstrahlverfahrens in einem Essigsäure-Perchlorsäure-Gemisch (Verhältnis 10:1).

Durch Auflösen der metallischen Grundmatrix in 4 %iger alkoholischer Bromlösung (nach /45/) kann eine Oxiddeckschicht abgetrennt und im TEM untersucht werden (Näheres in /46/), was die Strukturanalyse durch Elektronenbeugung ermöglicht.

3. Die Oxidation von IN 617 bei verschiedenen Sauerstoffpartialdrucken

3.1 Modellvorstellungen zur Oxidation

3.1.1 Allgemeiner Kenntnisstand

Die Oxidation von Metallen und Legierungen ist Gegenstand zahlreicher Untersuchungen und wird in einer ganzen Reihe von Standardwerken (z.B./47/-/49/) behandelt. Im folgenden sollen nach einer kurzen Einführung deshalb nur die für das Verständnis des Oxidationsverhaltens von IN 617 notwendigen Modellvorstellungen zusammenfassend dargelegt werden.

Die "klassischen" Arbeiten zur Oxidation stammen von C. Wagner. Bereits 1933 wurde von ihm eine Theorie vorgestellt, in der das nach Tammann benannte, empirische, parabolische Anlaufgesetz über die Betrachtung der Transportströme durch die Oxidschicht quantifiziert wird. Voraussetzung für die Anwendung der abgeleiteten Gesetzmäßigkeiten ist eine geschwindigkeitsbestimmende Diffusion von Metallionen, Elektronen oder Sauerstoffionen, bedingt durch ein Gefälle eines chemischen Potentials in der Schicht. Diese Verhältnisse liegen bei hohen Temperaturen in der Regel bereits nach kurzen Zeiten vor. Dennoch ist eine Berechnung der Zunderkonstanten leider nur in einer sehr begrenzten Anzahl von Fällen möglich, da die genaue Kenntnis der Fehlordnung des Oxides Voraussetzung ist. Sind die notwendigen Daten aber bekannt, so läßt sich diese Theorie mit Erfolg zur Beschreibung der Oxidationskinetik reiner Metalle anwenden.

Neben dem parabolischen ergeben sich, abhängig von dem als geschwindigkeitsbestimmend betrachteten Teilschritt, eine Vielzahl anderer Zeitgesetze, welche sich aber im wesentlichen auf dünne Oberflächenoxidschichten (d.h. bei niedriger Temperatur oder in kurzer Zeit gebildet) beziehen /50/.

Die Betrachtung der Oxidation von Legierungen führt auf ein ganzes Spektrum neuer Phänomene. Die Dotierung des Oxides mit Legierungselementen verändert die Fehlordnung und somit die

Oxidationskinetik. Zahlreiche Legierungen bilden mehrphasige Oxidschichten. Bei der meist erwünschten selektiven Oxidation eines unedleren Legierungsbestandteils kann das Oxidschichtwachstum durch die Interdiffusion in der Legierung beeinflusst werden, was im Extremfall zu einer Instabilität der Phasengrenze Oxid/Legierung führt. Häufig findet man eine innere Oxidation, ein Phänomen, welches von Rhines untersucht und mathematisch behandelt wurde.

Obwohl es eine ganze Reihe von quantitativen Beschreibungen dieser Legierungseffekte gibt, sind die postulierten Voraussetzungen häufig so streng und einschränkend, daß sie in einem realen System nicht eingehalten werden. So ergibt sich selbst bei der Oxidation der Modell-Zweikomponentenlegierung Ni/Pt nur eine mäßige Übereinstimmung von berechneten und gemessenen Zunderkonstanten.

Werden die Legierungen komplexer, so treten meist mehrere der oben erwähnten Erscheinungen auf und beeinflussen sich gegenseitig. Es leuchtet ein, daß unter diesen Bedingungen eine quantitative Beschreibung nicht möglich sein kann. Die Modellvorstellungen zur Oxidation von Metallen und Legierungen liefern aber die Voraussetzung zum Verständnis des Gesamtverhaltens und dienen zur Abschätzung des Einflusses verschiedener Parameter wie Temperatur und Sauerstoffdruck.

3.1.2 Die Oxidation von Nickelbasislegierungen

Hochwarmfeste Nickelbasislegierungen werden in korrosiven Atmosphären bei Temperaturen bis über 800 °C routinemäßig eingesetzt. Dies erfordert eine hohe Korrosionsbeständigkeit, die meist durch die Bildung einer langsam wachsenden Deckoxidschicht erreicht wird. Da NiO-Schichten aufgrund einer hohen Kationenleerstellenkonzentration diese Bedingung nicht erfüllen - eine Reduzierung der ionischen Fehlordnung z.B. durch die Dotierung des Oxides mit einwertigen Kationen ist zwar möglich (/51/, /52/) aber technisch von untergeordneter Bedeutung - ,versucht man durch selektive Oxidation langsam wachsende Deckoxide zu stabilisieren.

Auf der Basis von Diffusionsdaten erweisen sich Cr_2O_3 , Al_2O_3 und SiO_2 als geeignet /53/.

SiO_2 wird selten benutzt, da durch einen im Vergleich zur Legierung stark unterschiedlichen thermischen Ausdehnungskoeffizient der Abplatzwiderstand sehr gering ist. Dennoch gibt es einen neueren Vorschlag von Stringer /54/, SiO_2 -bildende Legierungen zu entwickeln, wobei SiC-Teilchen als Si-Reservoir fungieren sollen.

Das Cr_2O_3 -Deckschichtwachstum bestimmt häufig die Oxidation von Hochtemperaturlegierungen im stationären Zustand. Allerdings sind große Cr-Gehalte notwendig, um eine Schichtbildung sicherzustellen. In binären Ni-Cr-Legierungen beträgt die Mindestchromkonzentration nach /55/-/57/ ca 20 Gew.% bis 25 Gew.%. Meist ist dies aber kein Nachteil, da Chrom ein Mischkristallhärter ist und wenig Einfluß auf den Schmelzpunkt der Legierung hat. Cr_2O_3 -Schutzschichten sind für den Einsatz bei sehr hohen Temperaturen (über 1000°C) nicht geeignet, weil das Oxid hauptsächlich in Form von CrO_3 abdampfen kann.

Al_2O_3 wäre eigentlich das ideale Oberflächenoxid, da es noch wesentlich langsamer wächst und zudem stabiler ist. Als Legierungselement ist Al aber nur in begrenztem Maße akzeptabel, es bildet spröde intermetallische Verbindungen und reduziert den Schmelzpunkt. Technisch nützt man häufig aus, daß die zur Bildung einer Al_2O_3 -Deckschicht notwendige Al-Konzentration durch das Vorhandensein von Chrom in der Legierung stark reduziert wird (Gettereffekt).

3.1.2.1 Das Ni-Cr-Al-Legierungssystem

Neben Ni, Cr und Al liegen in IN 617 (Tab.2) die Legierungselemente Ti, Co und Mo vor. Titan sollte in Form der sehr stabilen Karbonitride abgebunden sein. Die Elemente Co und Mo bilden Oxide mit einer thermodynamischen Stabilität, welche der des NiO ähnlich ist. Damit kann ein Oxidationsverhalten erwartet werden, daß dem im Ni-Cr-Al-System beobachteten entspricht.

Eine systematische Untersuchung und Darstellung zur Oxidation

von Ni-Cr-Al-Legierungen stammt von Giggins und Pettit /58/. Andere Arbeiten (z.B. /59/) zu einzelnen Legierungen in diesem Dreistoffsystem liefern eine Bestätigung der dargelegten Vorstellungen.

In den Abbildungen 18 und 19 sind die Ergebnisse zusammenfassend wiedergegeben. Je nach Zusammensetzung der Legierung ergibt sich einer von drei möglichen Oxidationsmechanismen. Wird die Legierung bei hoher Temperatur einer sauerstoffhaltigen Atmosphäre ausgesetzt, erfolgt im ersten Stadium der Oxidation (=Übergangsoxidation) eine Umwandlung einer dünnen Oberflächenschicht.

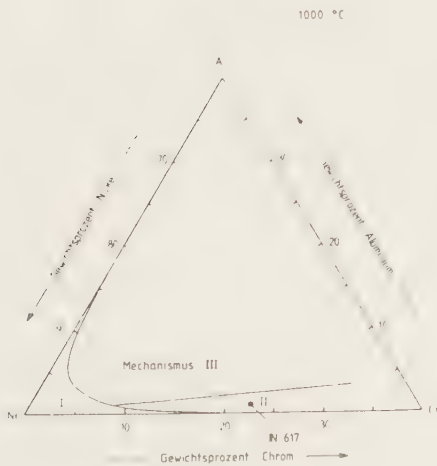


Abb.18: Einteilung der Ni-Cr-Al-Legierungen in drei Gruppen

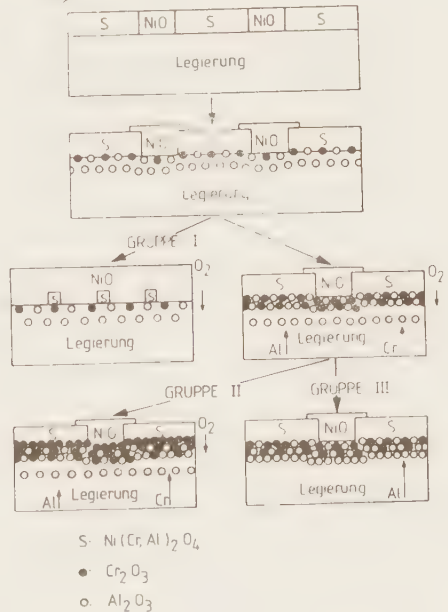


Abb.19: Mechanismus der Oxidation von Ni-Cr-Al-Legierungen

Die Reaktionsprodukte sind hauptsächlich Spinell Ni(Cr,Al)₂O₄ und NiO. In /60/ konnten metastabile Phasen von Aluminiumoxid

nachgewiesen werden. Die Zusammensetzung dieser Übergangsoxidschicht wird von der Legierung und der zur Verfügung stehenden Sauerstoffaktivität bestimmt.

Der hohe Zersetzungsdruck von NiO und Spinell führt zur Aufnahme von Sauerstoff durch die Legierung und somit zur Ausscheidung von Cr_2O_3 und Al_2O_3 im Werkstoffinneren. Die höhere Stabilität von Al_2O_3 und das vorliegende Sauerstoffkonzentrationsprofil sind die Gründe für die Al_2O_3 -Bildung in größerer Distanz von der Oberfläche. Legierungen mit Zusammensetzung im Bereich I (Abb.18) besitzen zu wenig Al und Cr, um eine dichte Schicht aus den ausgeschiedenen Al_2O_3 - und Cr_2O_3 -Partikeln zu bilden. NiO wird aufgrund seiner höheren Wachstumsgeschwindigkeit das Spinell überdecken und die stationäre Oxidation bestimmen. Cr und Al unterliegen einer inneren Oxidation.

Legierungen im Bereich II und III scheiden einen ausreichenden Volumenbruchteil an Al_2O_3 und Cr_2O_3 aus, so daß eine dichte Schicht unter dem Oberflächenoxid entsteht. Dadurch wird einerseits die Ni-Oxidation gebremst, andererseits aber auch das Sauerstoffangebot für die Legierung stark reduziert, so daß der Metalltransport an die Oberfläche an Bedeutung gewinnt. Ist der Al-Transportstrom zu gering, wird Al_2O_3 weiter als inneres Oxid gebildet, während Cr eine kompakte, die stationäre Oxidation bestimmende Deckschicht bildet (Bereich II).

Bei ausreichendem Al-Gehalt (Bereich III) kann eine Al_2O_3 -Schicht entstehen, was eine sehr geringe weitere Oxidation zur Folge hat.

Die Zusammensetzung der Legierung IN 617 ist in Abb.18 eingetragen. Gemäß dem dargestellten Modell sollte im untersuchten Temperaturbereich (850 °C bis 1000 °C) die stationäre Oxidation durch ein Cr_2O_3 -Deckschichtwachstum mit gleichzeitiger innerer Oxidation des Aluminiums bestimmt sein. Die thermodynamische Instabilität von NiO bei niedrigen Sauerstoffpartialdrücken ändert den Reaktionsablauf für Legierungen der Gruppe II und III nur unwesentlich.

3.2 Thermodynamische Stabilitätsabschätzung

Thermodynamische Berechnungen sind ein wichtiges Hilfsmittel für das Verständnis der Hochtemperaturkorrosion. Die Stabilität eines Oxides liefert zwar keine ausreichende Bedingung für seine tatsächliche Bildung - zusätzlich sind eine Reihe kinetischer Kriterien zu berücksichtigen - , sie ist aber eine notwendige Voraussetzung. Somit kann durch eine thermodynamische Abschätzung eine Aufteilung in mögliche und nicht mögliche Korrosionsprodukte vorgenommen werden.

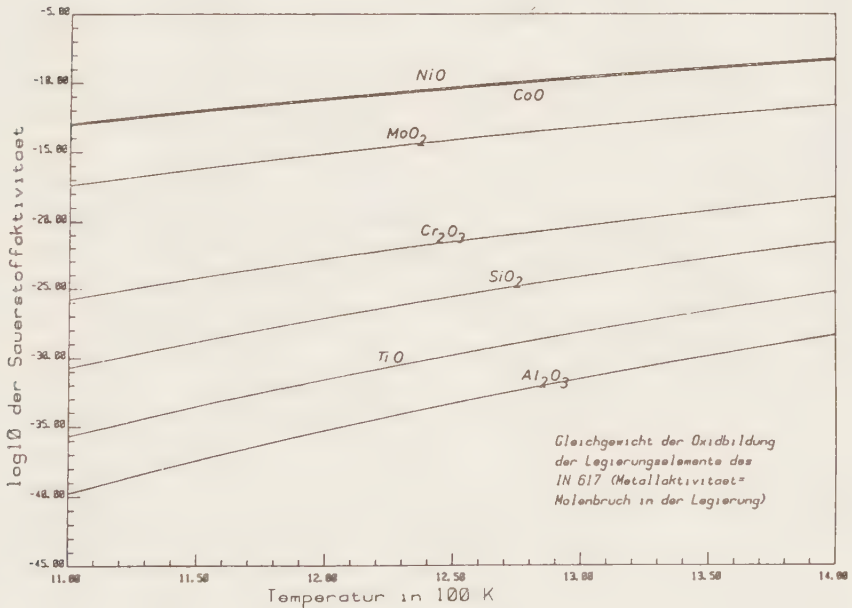


Abb.20: Darstellung der Gleichgewichtssauerstoffdrucke bei der Bildung verschiedener Oxide

In Abb.20 sind die Sauerstoffaktivitäten im Gleichgewicht der Oxidbildungsreaktion dargestellt. Die Berechnung erfolgte mit Hilfe eines Rechnerprogrammes, wobei in erster Näherung die

Metallaktivitäten mit den Molenbrüchen in der Legierung gleichgesetzt wurden*. Die Oxidation an Luft führt zu keiner Selektion der Metalloxide. Im Ar-H₂-H₂O-Gasgemisch liegt, wie sich leicht aus dem Verhältnis von H₂ zu H₂O errechnen läßt, eine Sauerstoffaktivität von 10⁻¹⁹ (bei 850 °C) bis 10⁻¹⁶ (bei 1000 °C) vor**. Somit können dort die Oxide NiO, CoO und MoO₂ nicht gebildet werden.

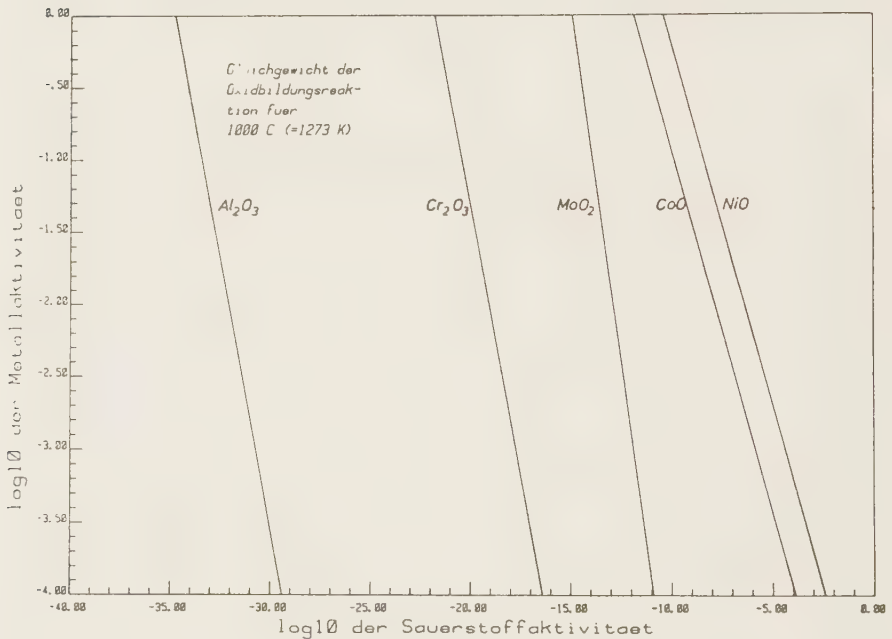


Abb.21: Abhängigkeit der Gleichgewichtssauerstoffdrucke von der Metallaktivität bei 1000 °C

* Die thermodynamischen Daten wurden, wenn nicht gesondert erwähnt, dem Tabellenwerk von Barin und Knacke entnommen /61/.

** Mit Hilfe der in der Thermowaage eingebauten ZrO₂-Zelle konnten diese Werte bestätigt werden.

Wird die Metallaktivität als zusätzlicher Parameter berücksichtigt, so ergibt sich die in Abb.21 gezeigte Darstellung. Für eine gegebene Temperatur nimmt die zur Oxidbildung notwendige Sauerstoffaktivität mit abnehmender Metallaktivität zu. Der eingezeichnete Sauerstoffdruck von 10^{-16} reicht auch nicht aus, um Mo, Co und Ni in reiner Form zu oxidieren, ist aber andererseits so hoch, daß Cr_2O_3 und Al_2O_3 auch bei einer starken Konzentrationserniedrigung der Metalle - z.B. durch eine Verarmung an der Grenzfläche Oxid/Metall - stabil bleiben. Die willkürliche Festlegung des Aktivitätskoeffizienten auf den Wert 1 stellt damit keine Einschränkung der Brauchbarkeit der Stabilitätsbetrachtungen dar.

3.3 Die Oxidationskinetik von IN 617 an Luft und bei niedrigem Sauerstoffpartialdruck

In Abb.22 sind die Ergebnisse der gravimetrischen Messungen an IN 617 sowohl an Luft als auch im $\text{Ar-H}_2/\text{H}_2\text{O}$ -Gasgemisch für die beiden Temperaturen 850 °C und 1000 °C dargestellt.

Auf die Wiedergabe der Kurven für 900 °C und 950 °C wurde verzichtet, da sie nichts prinzipiell Neues liefern.

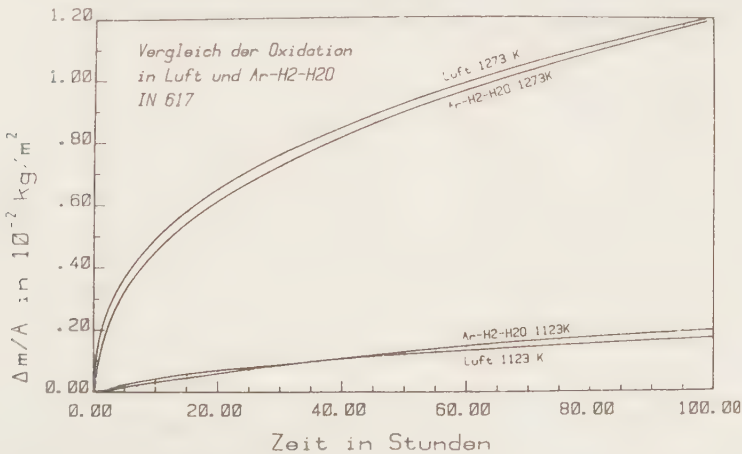


Abb.22: Die Oxidation von IN 617 an Luft und in $\text{Ar-H}_2/\text{H}_2\text{O}$

Die Auftragung des Quadrates der flächennormierten Gewichtszunahme als Funktion der Zeit führt in guter Näherung auf Geraden, d.h. das parabolische Zundergesetz wird erfüllt.

Entsprechend der Beziehung

$$\Delta m/A = \sqrt{k_p t} \quad (3.1)$$

können aus den Steigungen dieser Kurven die Werte für die parabolische Zunderkonstante k_p ermittelt werden. Abb.23 gibt in einer Arrheniusauftragung die Temperaturabhängigkeit dieser Größe für das Ar-H₂/H₂O-Gasgemisch wieder. Unter Beachtung der Streuung der Meßergebnisse ermittelt sich als effektive Aktivierungsenergie Q mit

$$k_p = k_p^0 \exp(-Q/RT) \quad (3.2)$$

ein Wert von 200 bis 250 kJ/mol.

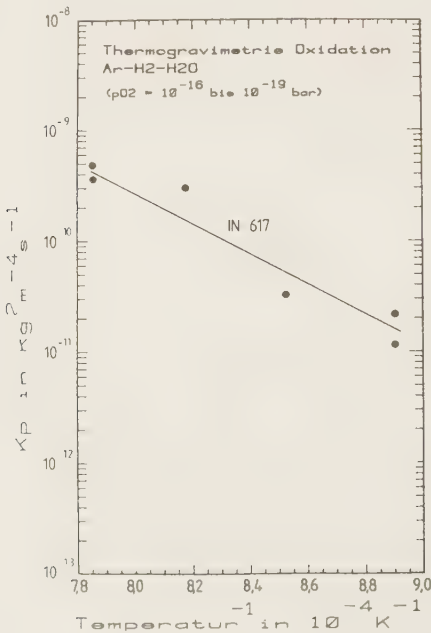


Abb.23: Arrheniusauftragung der parabol. Zunderkonstanten

Das parabolische Zundergesetz wird bei niedrigerem Sauerstoffpartialdruck und höherer Temperatur besser erfüllt. Selbst bei den Versuchen mit 1000 °C ist die Abdampfung von Chromoxid im Vergleich zur Oxidationsgeschwindigkeit vernachlässigbar. Kontrollversuche mit reinem Cr_2O_3 unter identischen Bedingungen bestätigen dies.

3.4 Reaktionsprodukte und Morphologie

In Abb.24 ist das typische Erscheinungsbild des oberflächennahen Bereiches einer IN 617 - Probe nach einer 100 stündigen Oxidation in $\text{Ar-H}_2/\text{H}_2\text{O}$ bei 1000 °C dargestellt. Da sich der an Luft ausbildende Oxidschichtaufbau nur unwesentlich unterscheidet, sei auf eine getrennte Beschreibung verzichtet.

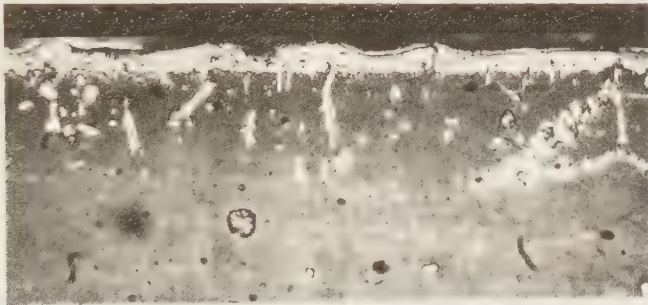


Abb.24: IN 617 nach 100 h bei 1000 °C in $\text{Ar-H}_2/\text{H}_2\text{O}$,
|————| lichtmikroskopische Aufnahme eines reaktiv
20 μm besputterten Querschliffes

Die Legierung bildet eine dichte, deckende Oberflächenoxidschicht aus, die als Cr_2O_3 identifiziert werden kann. Die Schichtdicke ist relativ einheitlich, nur über den Korngrenzen der Matrix kann eine Verdickung beobachtet werden. Mit zunehmender Glühdauer verliert dieser Effekt an Bedeutung. Die Schicht ist homogen, hat eine mittlere Korngröße von ca. 1 μm und zeigt keine Anzeichen von Undichtigkeiten wie Risse und Poren. Die Korrelation der thermogravimetrisch bestimmten Gewichtszunahmen mit den mikroskopisch gemessenen Schicht-

dicken liefert eine befriedigende Übereinstimmung, d.h. der weitaus größte Teil des aufgenommenen Sauerstoffs wird zum Aufbau des Oberflächenoxides verbraucht. Auch nach raschen Abkühlvorgängen ist ein Abplatzen nicht beobachtbar.

Die geringen Schichtdicken ($<10 \mu\text{m}$) verändern die Probengeometrie während der Oxidation nicht, so daß für die Ermittlung der parabolischen Zunderkonstante eine zeitunabhängige Oberfläche angenommen werden kann /62/.

Die Grenzfläche Deckschicht/Legierung zeigt geometrische Unregelmäßigkeiten in Form starker Welligkeit und von Metalleinschlüssen. Es entsteht der Eindruck, als würden Partikel der inneren Oxidation angelagert und aufgelöst.

Bei den in langgestreckter Form erkennbaren Teilchen der inneren Oxidation handelt es sich um Al_2O_3 . Sie scheinen im $\text{Ar-H}_2/\text{H}_2\text{O}$ -Gemisch dünner ausgebildet zu werden. Der Volumenbruchteil ist entsprechend der niedrigen Al-Konzentration der Legierung gering.

Die innere Oxidation reicht an Korngrenzen weiter in die metallische Matrix als im Korninneren. Die im Ausgangszustand an den Korngrenzen vorliegenden Cr_{23}C_6 -Karbide lösen sich in der Nähe der Grenzfläche zum Gas auf.

In der Oberflächenoxidschicht ist in beiden Atmosphären kein Mo nachweisbar. Sehr geringe Mengen eines (Ni,Co)-Mischoxides über dem Cr_2O_3 wurden in /29/ nur an luftoxidierten Proben gefunden. Ein Nachweis von $\text{Cr}_2\text{Ti}_2\text{O}_7$, welches von Poestges /63/ röntgenographisch identifiziert wurde, gelang nicht.

Neben polierten Proben wurden, um den Einfluß der Oberflächenvorbehandlung auf die Oxidmorphologie und -haftfestigkeit abzuschätzen, thermogravimetrische Untersuchungen mit Oberflächenzuständen durchgeführt, die durch Schleifen bei verschiedenen Körnungen (180, 320, 800) hervorgerufen worden waren oder dem Anlieferungszustand "Walzhaut" entsprachen. Die Meßkurven der flächenbezogenen Gewichtszunahmen als Funktion der Zeit ergeben im Rahmen der Meßgenauigkeit keine Unterschiede. Einzige Ausnahme bildet die gewalzte Oberfläche, was aufgrund des dort bereits vorliegenden Oxides nicht erstaunt. Abb.25 und 26 zeigen rasterelektronenmikroskopische Aufnahmen

einer geschliffenen Probe (Körnung 180) nach 100 h in Ar-
 $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ bei 1000 °C.

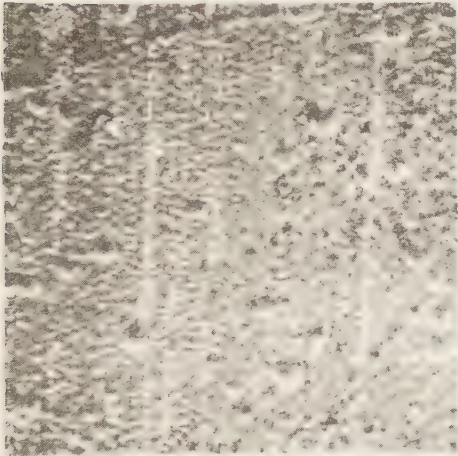


Abb.25: Oxidierte Oberfläche
mit Schleifriefen
50 µm

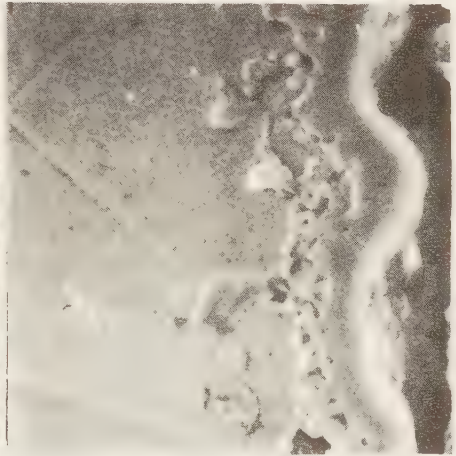


Abb.26: Querschliff nach
100 h bei 1000 °C
in Ar- $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$
5 µm

Die äußere Cr_2O_3 -Deckschicht zeichnet die Konturen der Oberfläche nach. Eine Veränderung des Oxidschichtaufbaus, speziell eine Verschlechterung der Dichtigkeit und Haftfestigkeit, ist nicht erkennbar.

3.5 Diskussion des Oxidationsverhaltens von IN 617

Die in Kapitel 3.3 und 3.4 dargestellten Ergebnisse und Beobachtungen zeigen, daß sich die Oxidation von IN 617 mit Hilfe der von Giggins und Pettit entwickelten Modellvorstellung /58/ beschreiben läßt. Vernachlässigt man die Gehalte an Co und Mo und ordnet die Legierung entsprechend ihrer Al- und Cr-Konzentration in die "oxidation map" Abb.18 ein, so wird ihre Zugehörigkeit zur Gruppe II der Ni-Cr-Al-Legierungen deutlich. Ein

Cr_2O_3 -Deckschichtwachstum, gekoppelt mit einer inneren Oxidation des Aluminiums, bestimmt den stationären Zustand.

Ein Vergleich der gemessenen parabolischen Geschwindigkeitskonstanten mit Literaturdaten zeigt eine überraschend gute Übereinstimmung. Stott und Wood /59/ geben für Ni-15 Cr-1 Al einen Wert von $2.1 \cdot 10^{-10} \text{ kg}^2/\text{m}^4\text{s}^2$, für Ni-25 Cr-1 Al von $4,5 \cdot 10^{-10} \text{ kg}^2/\text{m}^4\text{s}^2$ bei 1000 °C an. Für IN 617 beträgt k_p ca. $4 \cdot 10^{-10} \text{ kg}^2/\text{m}^4\text{s}^2$.

Die Gewichtszunahmen sind in beiden Atmosphären im Rahmen der Meßgenauigkeit identisch. Gleichzeitig wird aber bei der Oxidation an Luft - entsprechend dem postulierten Mechanismus - während der Übergangsoxidation (Ni,Co)-Oxid gebildet, welches auf der Cr_2O_3 -Deckschicht nachgewiesen werden konnte. Damit muß die im Ar- $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ fehlende (Ni,Co)O-Bildung durch eine erhöhte Oxidation von Cr und Al kompensiert werden. Die Folge ist eine weitreichende Al-Verarmung, die letztlich für die Ausscheidung dünnerer Al_2O_3 -Partikel in der Matrix verantwortlich ist.

Dies scheint aber der einzige Unterschied zwischen der Oxidation bei hohem und sehr niedrigem Sauerstoffpartialdruck zu sein. Das stationäre Chromoxidschichtwachstum zeigt trotz des Unterschiedes von 16 bis 19 Zehnerpotenzen in der Sauerstoffaktivität der Gasphase keine Beeinflussung.

Da eine geschwindigkeitsbestimmende Phasengrenzreaktion an der Cr_2O_3 /Legierungsgrenzfläche aufgrund der parabolischen Zeitabhängigkeit ausgeschlossen werden kann und die Diffusion in der Legierung ebenfalls als ausreichend schnell betrachtet werden muß, was flache Cr-Konzentrationsprofile beweisen, sollte der Transportstrom durch die Oxidschicht die Kinetik des Wachstums festlegen. Unter der Voraussetzung eines vernachlässigbaren elektrischen Potentialgradienten sind auch die Annahmen von Sauerstofftransport durch Kurzschlußdiffusion oder von extrinsicher Fehlordnung, welche sonst bei geringer $p(\text{O}_2)$ -Abhängigkeit gemacht werden /64/, nicht vertretbar, da der sich ergebende Zusammenhang mit dem Sauerstoffdruck bei einer Änderung um viele Zehnerpotenzen einen meßbaren Effekt liefern müßte. In mehreren neueren Arbeiten versuchen Kofstad und Lillerud

/65/-/69/ die Fehlordnung von Cr_2O_3 zu beschreiben. Dazu wird neben der Oxidation von Cr bei verschiedenen Sauerstoffdrücken /65/ das Verdampfen von Cr durch so entstandenes Cr_2O_3 /67/, die Veränderung der Schichtmorphologie /68/ und die Oxidation von Cr nach Verdichtung der Cr_2O_3 -Deckschicht /69/ betrachtet. Aus der Summe der Ergebnisse läßt sich zwar kein vollständiges Fehlordnungsmodell ableiten, es ergeben sich aber einige wichtige Schlußfolgerungen:

Die Cr_2O_3 -Deckschicht wächst hauptsächlich durch die Diffusion von Cr-Zwischengitterkationen von der Grenzfläche Cr/Oxid zur Phasengrenze Oxid/Gas. Daneben wird Sauerstoff über Anionen-leerstellen mit wesentlich kleinerer Geschwindigkeit transportiert. Die gegenläufige Korngrenzendiffusion von Cr und O im Oxid führt zur Cr_2O_3 -Bildung an Korngrenzen, was ein Aufbuckeln der Schicht zur Folge hat. Wird das Deckoxid durch eine Vakuumbehandlung verdichtet, so kontrolliert die Cr-Volumendiffusion den weiteren Oxidationsprozess.

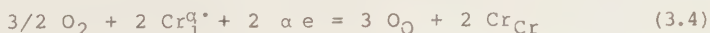
Die Cr_2O_3 -Schicht auf IN 617 erweist sich als gut deckend und zeigt keine Tendenz zur Aufwölbung oder zum Abplatzen. Ein laterales Wachstum verbunden mit Wachstumsspannungen ist nicht beobachtbar. Die gegenläufige Kurzschlußdiffusion mit Oxidneubildung an den Korngrenzen sollte aus diesem Grund eine untergeordnete Rolle spielen. Setzt man voraus, daß die Fehlordnung des Cr_2O_3 nicht durch Dotierung mit Legierungselementen verändert wird, so sollte die Wachstumsgeschwindigkeit durch die Diffusion der Zwischengitterkationen bestimmt sein.

Für den Diffusionskoeffizienten von Chrom in der Oxidschicht gilt somit:

$$D_{\text{Cr}} = D_{\text{Cr}}^{\text{O}} p(\text{O}_2)^{-(3/4(\alpha+1))} \quad (3.3)$$

D_{Cr}^{O} ist dabei ein konstanter Vorfaktor, ist die Ladungszahl der Chromzwischengitterkationen.

Obige Beziehung folgt aus der Sauerstoffeinbaureaktion:



Überwiegt die ionische (nichtstöchiometrische) Fehlordnung, so gilt für die Konzentration an Elektronen n:

$$n = \alpha (\text{Cr}_i^{\alpha*}) \quad (3.5)$$

Die Anwendung des Massenwirkungsgesetzes auf Reaktionsgleichung (3.4) liefert mit (3.5) die Beziehung (3.3).

Für den Fall einer dominierenden intrinsischen elektronischen Defektstruktur gilt:

$$p = n = K_i^{1/2} \quad (3.6)$$

p ist die Konzentration der Defektelektronen, K_i die Gleichgewichtskonstante der intrinsischen elektronischen Fehlordnung.

(3.4) verknüpft mit Gl.(3.6) führt ebenfalls auf Beziehung (3.3), wobei für α der Wert 0 zu setzen ist.

Wendet man (3.3) auf die von C. Wagner in /70/, /71/ mitgeteilte Gleichung für die parabolische Zunderkonstante k_p (in m^2/s) an, so ergibt sich der Ausdruck (3.7).

$$k_p = 2 (\alpha+1) D_{\text{Cr}}^{\text{O}} (p(\text{O}_2)_i^{-3/4(\alpha+1)} - p(\text{O}_2)_a^{-3/4(\alpha+1)}) \quad (3.7)$$

$p(\text{O}_2)_i$ und $p(\text{O}_2)_a$ sind die Sauerstoffgleichgewichtsdrücke an der äußeren und inneren Phasengrenze des Cr_2O_3 . Selbst im $\text{Ar-H}_2/\text{H}_2\text{O}$ -Gasgemisch übertrifft der Wert von $p(\text{O}_2)_a$ wenigstens um 5 Größenordnungen $p(\text{O}_2)_i$ (siehe auch Abb.20), so daß Gl.(3.7) vereinfacht werden kann.

$$k_p = 2 (\alpha+1) D_{\text{Cr}}^{\text{O}} p(\text{O}_2)_i^{-3/4(\alpha+1)} \quad (3.8)$$

$$= 2 (\alpha+1) (D_{\text{Cr}})_i \quad (3.9)$$

$(D_{\text{Cr}})_i$ ist der Diffusionskoeffizient von Cr in Cr_2O_3 bei der Legierung/ Cr_2O_3 -Gleichgewichtssauerstoffaktivität.

Die Geschwindigkeit des Cr_2O_3 -Deckschichtwachstums ist somit unabhängig vom Sauerstoffpartialdruck der Gasphase und wird

durch die Größe des Cr-Diffusionskoeffizienten an der Phasengrenze Legierung/Oxid bestimmt.

Berücksichtigt man das dichte, gleichmäßige Aufwachsen der Deckschicht auf IN 617, so sollte die gemessene Reaktionskonstante mit den von Kofstad und Lillerud bei der Oxidation einer verdichteten Cr_2O_3 -Schicht ermittelten Werten übereinstimmen. Abb.27 zeigt einen Vergleich der Meßergebnisse.

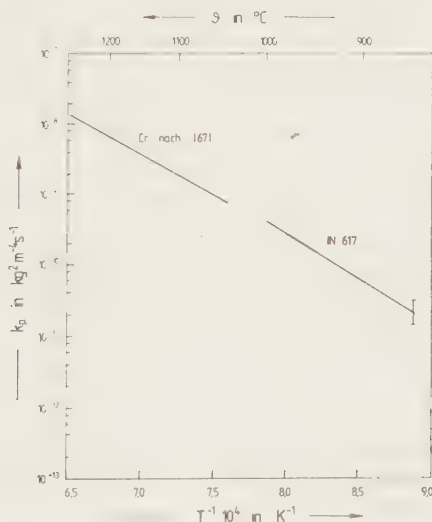


Abb.27: Vergleich der gravimetrisch ermittelten Reaktionskonstanten mit den Werten von Lillerud und Kofstad für verdichtetes Cr_2O_3

Die Oxidbildung sollte somit ausschließlich an der Phasengrenze zum Gas stattfinden.

Die wellige Oxid/Legierungsgrenzfläche, die vorliegenden Metalleinschlüsse und die Umlagerung der Al_2O_3 -Partikel mit Cr_2O_3 deuten allerdings auf ein gleichzeitiges Wachstum in Richtung metallischer Matrix hin. Der von C. Wagner diskutierte Effekt der Ausbildung einer zerklüfteten Phasengrenze, hervorgerufen durch die geschwindigkeitsbestimmende Diffusion

des selektiv oxidierten Metalles in der Legierung, eignet sich hier für die Interpretation nicht, was eine Abschätzung des Verhältnisses der Chromtransportströme in Metall und Oxid beweist. Vielmehr bietet sich eine von Stott, Wright, Hodgkiess und Wood /52/ gegebene Erklärung an. Die Grenzflächen der Teilchen der inneren Oxidation sind Senken für Leerstellen, die als Folge des Wachstums der äußeren Schicht an der Phasengrenze Oxid/Legierung gebildet werden. Die Dissoziation des Oberflächenoxides füllt diese Hohlräume mit Sauerstoff. Deshalb kann die Legierung, begünstigt durch das Cr-Konzentrationsprofil, dort oxidiert werden, so daß die Grenzfläche Oxid/Metall entlang der Partikel der inneren Oxidation nach innen wandert.

Die Erscheinung einer unebenen Phasengrenze widerspricht also dem diskutierten Fehlordnungsmodell nicht. Vielmehr liefert die Bildung von Leerstellen in der Legierung durch den Einbau der Zwischengitterkationen ins Oxid erst die notwendigen Voraussetzungen.

Als Konsequenz ergeben sich Matrixeinschlüsse in der Deckschicht, die bei Schichtversagen zu einer Freisetzung von Kobalt führen können, obwohl CoO bei niedrigen Sauerstoffaktivitäten nicht gebildet werden kann. Gerade bei der Anwendung der Legierung im Primärkreislauf eines HTR, sollte diese Möglichkeit unter allen Umständen ausgeschlossen werden, da Co bei Passieren des Reaktorkerns stark aktiviert werden würde /72/.

Die größere Oxidschichtdicke über den Korngrenzen der Matrix kann entweder eine Folge einer geänderten Defektstruktur an diesen Stellen - z.B. durch Einbau niederwertigerer Kationen (Ti^{2+}) - sein, oder durch den schnellen Cr-Transport entlang Korngrenzen hervorgerufen werden. Nach Beobachtungen von Giggins und Pettit /56/ erscheint die letzte Erklärung zutreffend, zumal dieser Effekt auch mit zunehmender Schichtdicke an Bedeutung verliert. Die Cr_2O_3 -Keimbildung erfolgt zunächst an den Matrixkorngrenzen, erst ein laterales Oxidwachstum führt zu einer dichten Schicht.

4. Die indirekte Bestimmung der Auf- und Entkohlungskinetik von IN 617

Die Korrosionserscheinungen an Legierungen im Reaktorhelium umfassen nicht nur Oxidationsvorgänge sondern auch, bedingt durch das Vorliegen kohlenstoffhaltiger Verunreinigungs-komponenten, Kohlungsreaktionen (z.B. /73/). Je nach Gasphasenzusammensetzung kann die Aufkohlung Ausmaße annehmen, die einen Vergleich mit massiven Bedingungen (Kohlenstoffpackung ect.) zulassen /74/. Wie in Kapitel 6 dargelegt wird, tritt bei Temperaturen ab ca. 950 °C eine Entkohlung auf, die durch die Auflösung der für den Hochtemperaturverformungsmechanismus wesentlichen $M_{23}C_6$ -Karbidstruktur /10/ eine nicht unkritische Beeinflussung der mechanischen Eigenschaften hervorrufen kann. Eine direkte, experimentelle Bestimmung der Auf- und Entkohlungskinetik von IN 617, wie sie z.B. in /29/ und /9/ versucht wurde, führt aufgrund einer nicht zu vermeidenden Oxidation zu sehr großen Streuungen, die durch den Einfluß von Oberflächenzustand und Legierungszusammensetzung /75/, /76/ zusätzlich verstärkt werden. Zwar kann durch sorgfältige Gasreinigung der Sauerstoffpartialdruck des CH_4/H_2 -Gasgemisches unter den Gleichgewichtswert für die Cr_2O_3 -Bildung gesenkt werden, der Aluminiumgehalt der Legierung wird aber zu einer Al_2O_3 -Bildung führen, welche die Aufkohlungskinetik entscheidend beeinflusst.

Die Beschichtung der Probenoberfläche mit galvanisch abgeschiedenem Nickel liefert eine Verzögerung dieses Effekts, der ausgenützt werden kann, um aufgekohlte Gefügezustände einzustellen (z.B. /10/, /77/). Die thermogravimetrische Untersuchung vernickelter Proben erscheint aber äußerst problematisch, da einerseits die Al_2O_3 -Bildung nicht unterbunden werden kann, andererseits an der Grenzfläche Ni/Legierung ein starker Konzentrationsgradient sämtlicher Legierungselemente auftritt, so daß die C-Diffusion bei diesen gegenläufigen Profilen sicherlich beeinflusst werden muß. Messungen dieser Art können deshalb allenfalls eine grobe Abschätzung der Aufkohlungskinetik liefern.

Im folgenden wird ein indirekter Weg beschritten, um das Auf- und Entkohlungsverhalten von IN 617, unbeeinflusst von Oxidationserscheinungen, rechnerisch zu erfassen. Die Vorgänge werden zunächst in einem mathematischen Modell möglichst realitätsgetreu beschrieben. Mit Hilfe thermogravimetrischer Versuche an Modellwerkstoffen werden die zur Anpassung notwendigen Größen bestimmt. Im letzten Schritt kann das Kohlungsverhalten von IN 617 berechnet und die Ergebnisse mit den experimentellen Beobachtungen verglichen werden.

4.1 Stand der Kenntnis

Die Aufkohlung von Werkstoffen bei der Hochtemperaturanwendung, z.B. in der petrochemischen Industrie, bei Wärmetauschern sowie gas- und flüssigkeitsgeköhlten Kernreaktoren, führt häufig zu einer lebensdauerbestimmenden Bauteilschädigung. Hochtemperaturwerkstoffe enthalten zur Erreichung der gewünschten mechanischen Eigenschaften und einer guten Oxidationsbeständigkeit meist eine Reihe von Legierungselementen wie Chrom, Molybdän, Niob und Titan. Die meisten dieser Elemente besitzen eine sehr hohe Affinität gegenüber Kohlenstoff, so daß bereits bei niedrigen Kohlenstoffgehalten der Matrix eine Karbidausscheidung erfolgt. Im Gegensatz zur Oxidation ist die Diffusion von C im Zwischengitter im Vergleich zur Metalldiffusion so schnell, daß nur in Ausnahmefällen eine Karbiddeckschicht beobachtet wird. Die Karbidbildung erfolgt meist nach Eindringen des Kohlenstoffs von der Oberfläche in der Legierung. Die resultierende Ausscheidung führt in Kombination mit der veränderten Matrixzusammensetzung zu unerwünschten Auswirkungen auf die mechanischen und physikalischen Eigenschaften, sowie auf den Korrosionswiderstand.

Untersuchungen zur Aufkohlung beschäftigen sich mit der Beschreibung des Vorganges (z.B. /78/) oder der Korrelation mit Raumtemperaturfestigkeitswerten (/77/, /79/) und Hochtemperaturverformungsmechanismen (/10/, /78/, /80/). Die folgenden Überlegungen betreffen den Reaktionsmechanismus; der Einfluß

auf Festigkeitseigenschaften ist nicht Gegenstand dieser Arbeit.

Der Vorgang der Aufkohlung läßt sich in folgende Teilschritte untergliedern:

- Antransport des Kohlenstoffs in der Gasphase
- Einbaureaktion in die Legierung
- Diffusion von Kohlenstoff in der Metallmatrix
- Ausscheidung von Karbid

Der Antransport des Kohlenstoffs in der Gasphase (z.B. in Form von CO oder CH_4) erfolgt in der Regel so schnell, daß für diesen Teilschritt ein Quasigleichgewicht vorausgesetzt werden kann. Ausnahmen sind in stark verdünnten Atmosphären möglich, was in den Kapiteln 5 und 6 näher untersucht wird. Unter dem Begriff "Einbaureaktion in die Legierung" werden Vorgänge wie Adsorption und Zerfallsreaktion von Gaskomponenten, sowie Einbau- und Desorptionsreaktionen zusammengefaßt. Dieser Komplex ist häufig zu Beginn einer Aufkohlung geschwindigkeitsbestimmend.

Die Ausbildung einer Oxidschicht führt nach allen bisher vorliegenden Ergebnissen (/78/ ,/73/ ,/81-83/) zu einer - zumindest in technischem Maßstab - vollständigen Aufkohlungsbehinderung. Waher /84/ berichtet, daß die Bildung von Cr_2O_3 auf Alloy 800 in CO-haltiger Atmosphäre keine Aufkohlung zuläßt. Eine anschließende Glühung bei höherer Sauerstoffaktivität ermöglicht eine Fe-Cr-Spinellbildung, was bei einer späteren Glühbehandlung in CO-haltigem Gas zur Entstehung von metallischem Fe durch Reduktion führt. Erst das Vorliegen dieser Brücken zwischen Gas und Legierung ermöglicht eine Kohlenstoffaufnahme.

Die Diffusion des Kohlenstoffs kann meist als der die Geschwindigkeit der Gesamtreaktion bestimmende Teilschritt betrachtet werden. Als Ausgangspunkt für die mathematische Be-

handlung bieten sich somit die Fick'schen Gesetze der Diffusion an. Eine analytische Lösung kann nur in den wenigen Einzelfällen erhalten werden, die durch einfache Randbedingungen gekennzeichnet sind.

Schnaas und Grabke /78/ versuchen, die Kinetik der Aufkohlung von Alloy 800 mit Hilfe der mathematischen Ansätze zu beschreiben, die zur Charakterisierung der Bildung von inneren Oxiden, Sulfiden und Nitriden verwendet werden /85/, /86/. Die Schwierigkeiten, die sich durch die Ausscheidung mehrerer Karbidtypen ergeben; können mit Hilfe einer Mittelung und der Einführung eines "Labyrinthfaktors" berücksichtigt werden.

Die Anwendung der Theorie der inneren Oxidation verlangt eine ganze Reihe von Voraussetzungen, die hier nicht einzeln aufgeführt werden sollen. Wesentlich erscheint die mit dem Punkt "Ausscheidung von Karbid" verknüpfte Bedingung eines vernachlässigbar kleinen Karbidlöslichkeitsproduktes.

In Abb.28 ist der Zusammenhang zwischen Kohlenstoffaktivität und Temperatur für das Gleichgewicht der Karbidbildungsreaktion dargestellt. Als Näherung wurde hierbei die Metallaktivität gleich der Legierungskonzentration gesetzt (thermodynamische Daten nach /87/ und /88/). Im CH_4/H_2 -Gasgemisch sind die Chromkarbide Cr_{23}C_6 , Cr_7C_3 und Cr_3C_2 stabil. Titan liegt bereits in gebundener Form vor und kann deshalb unberücksichtigt bleiben. Thermodynamische Daten für Mischkarbide sind nicht vorhanden, so daß sich diese Abschätzung auf binäre Verbindungen beschränken muß.

Abb.29 gibt die Abhängigkeit der Metallaktivität von der Kohlenstoffaktivität für 1000 °C wieder. Berücksichtigt man die Legierungsgehalte an Si (0,1 At%), Al (2 At%) und Mo (5,5 At%), so wird erkennbar, daß deren Karbide auch bei einer Kohlenstoffaktivität von 1 nicht gebildet werden können. Eine Aufkohlung wird nur Chromkarbid zur Folge haben, wobei die Stöchiometrie von der vorherrschenden Kohlenstoffaktivität abhängt.

Im oberflächennahen Bereich (a_{C} groß) sollte Cr_3C_2 vorliegen und weiter im Inneren Cr_7C_3 gebildet werden. Die thermodynamischen Daten von Cr_{23}C_6 und Cr_7C_3 legen den Schnittpunkt

der Stabilitätsgeraden soweit oben fest, daß der zugehörige Chromaktivitätswert größer als der der Legierung ist. Cr_{23}C_6 sollte somit nicht auftreten.

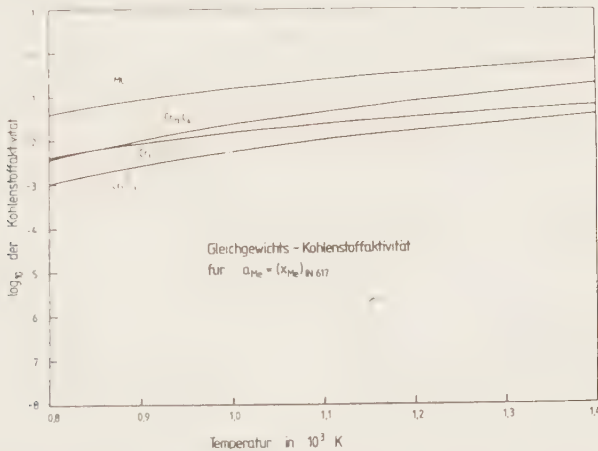


Abb.28: Abhängigkeit der Kohlenstoffakt. von der Temperatur im Gleichgewicht der Karbidbildungsreaktion

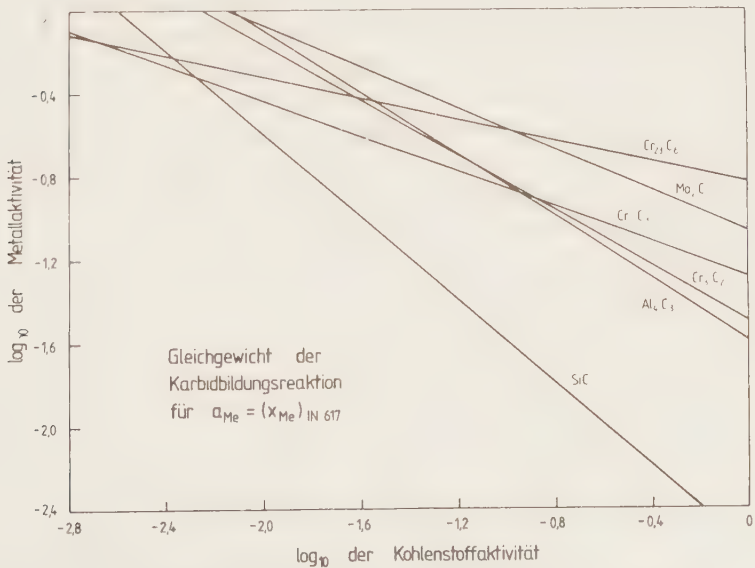


Abb.29: Zusammenhang zwischen Metall- und Kohlenstoffaktivität bei 1000 °C

Wesentlich erscheint die Lage der Geraden bei hohen Cr-Konzentrationen und der verhältnismäßig flache Verlauf. Eine Karbidausscheidung ist deshalb nicht mit einer vollständigen Verarmung der Restmatrix an Chrom verknüpft. Eine Adaption der Ergebnisse zur Theorie der Bildung innerer Oxide sollte unter diesen Voraussetzungen nicht zulässig sein. Schepp /10/ mißt nach einer Aufkohlung mit $a_C = 1$ bei 950°C einen Restchromgehalt in der Matrix von IN 617 von 5 bis 7 At% in der Nachbarschaft der Karbide.

Die erfolgreiche Beschreibung der Aufkohlungskinetik von Alloy 800 durch Schaas und Grabke /78/ ist auf die Tatsache zurückzuführen, daß in dieser Legierung - vermutlich aufgrund des hohen Fe-Anteils - die Karbidausscheidung vollständig erfolgt. Eine geschlossene analytische Lösung kann unter den hier gegebenen Voraussetzungen nicht ermittelt werden. Im folgenden wird deshalb ein numerisches Verfahren vorgestellt, welches eine verbesserte Anpassung des Rechenmodells an die Realität erlaubt. Dies ist zwar mit einem wesentlich höheren Rechenaufwand verknüpft, ein Argument, welches infolge des zunehmenden Computereinsatzes allerdings an Stichhaltigkeit verliert. Von den in der Literatur vorgestellten Verfahren (/89/-/93/) erscheint die Methode der finiten Differenzen am geeignetsten (ähnlich /93/), da sie neben der leichten Anpaßbarkeit des Rechenprogrammes an geänderte Randbedingungen eine hohe Anschaulichkeit besitzt und die Möglichkeit bietet, den Fortgang der Berechnung graphisch zu verfolgen.

4.2 Das numerische Rechenmodell zur Beschreibung von Auf- und Entkohlungsvergängen

Die folgenden Betrachtungen beziehen sich auf den Vorgang der Aufkohlung, sie gelten aber für die Entkohlung sinngemäß. Ob eine Auf- oder Entkohlung berechnet wird, ist durch die Anfangswertbelegung bestimmt. Ferner wird vom eindimensionalen Fall ausgegangen und der Diffusionskoeffizient als konstant vorausgesetzt. Diese Vereinfachungen dienen lediglich der Übersichtlichkeit, sie haben keine grundsätzliche Bedeutung.

4.2.1 Kohlenstoffdiffusion ohne chemische Reaktion

Ausgangspunkt ist das 2. Fick'sche Gesetz, welches vereinfacht im eindimensionalen Fall, bei konzentrationsunabhängigem Diffusionskoeffizient D , gemäß (4.1) geschrieben werden kann.

$$\frac{dc}{dt} = D \frac{d^2c}{dx^2} \quad (4.1)$$

Die Temperaturabhängigkeit des Diffusionskoeffizienten läßt sich im Fall der Festkörperdiffusion durch Beziehung (4.2) wiedergeben.

$$D = D_0 \exp(-Q/RT) \quad (4.2)$$

D_0 = Frequenzfaktor

R = allgemeine Gaskonstante

Q = eff. Aktivierungsenergie

T = Temperatur

Die Lösung der Gleichung (4.1) mittels finiter Differenzen wird durch die Einführung dimensionsloser Variablen vereinfacht. Man definiert:

$$T = Dt/d^2 \quad (\text{dimensionslose Zeitvariable}) \quad (4.3)$$

$$X = x/d \quad (\text{dimensionslose Ortsvariable}) \quad (4.4)$$

$$C = c/c_n \quad (\text{dimensionslose Konzentration}) \quad (4.5)$$

d ist eine sinnvoll festzulegende Länge (z.B. $d=2\sqrt{Dt}$), c_n eine Normierkonzentration (z.B. die Oberflächenkonzentration des Kohlenstoffs bei der Aufkohlung).

Man erhält aus (4.1):

$$\frac{dC}{dT} = \frac{d^2C}{dX^2} \quad (4.6)$$

Die Lösung dieser nicht dimensionsbehafteten Gleichung kann mit der Methode der finiten Differenzen erfolgen /94/.

Man unterteilt dazu den Ort X in n Intervalle der Breite ΔX ,

die Zeit T in m Abstände der Größe ΔT . $C(i,j)$ sei die Konzentration an der Stelle $i \Delta X$ zum Zeitpunkt $j \Delta T$.

Substituiert man die partiellen Ableitungen in (4.6) mittels der Beziehungen

$$dC/dT = (C(i,j+1) - C(i,j))/\Delta T \quad (4.7)$$

$$d^2C/dX^2 = (C(i+1,j) - 2C(i,j) + C(i-1,j))/\Delta X^2 \quad (4.8)$$

erhält man

$$C(i,j+1) = C(i,j) + \Delta T/\Delta X^2 (C(i+1,j) - 2C(i,j) + C(i-1,j)) \quad (4.9).$$

Die Konzentration an der Stelle $i \Delta X$ zum Zeitpunkt $(j+1) \Delta T$ läßt sich somit aus den Konzentrationswerten des vorangegangenen Zeitpunkts $j \Delta T$ an den Stellen $i \Delta X$, $(i+1) \Delta X$ und $(i-1) \Delta X$ errechnen.

Dieser Sachverhalt ist schematisch in Abb.30 dargestellt. Definiert man an der Stelle $i \Delta X$ die Oberfläche und gibt dort die Kohlenstoffaktivität vor, so kann, ausgehend von einem

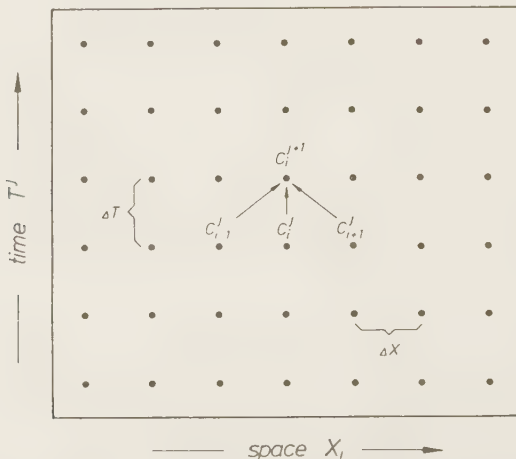


Abb.30: Unterteilung von Ort und Zeit in finite Differenzen

Konzentrationsverlauf für $T=0$, durch wiederholtes Anwenden von Gl.(4.9) für $i=2$ bis n das Kohlenstoffprofil zur Zeit $1 \Delta T$ bestimmt werden. Dieses ist wiederum Grundlage für die Berechnung der Konzentrationswerte zum Zeitpunkt $2 \Delta T$ usw. n muß so groß gewählt werden, daß $C(n,j)$ immer Null ist.* Bei endlicher Probendicke kann ausgenutzt werden, daß der Konzentrationsverlauf symmetrisch ist. n wird dann so festgelegt, daß $n \Delta x$ die Probenmitte repräsentiert. Das bedeutet:

$$C(n+1,j) = C(n-1,j) \text{ für alle } j \quad (4.10)$$

In Abb.31 ist der Konzentrationsverlauf nach verschiedenen Diffusionszeiten dargestellt. d ist hier die Probendicke. Der Zustand I gibt die Anfangsbedingungen wieder. An der Oberfläche ist eine konstante Kohlenstoffkonzentration eingestellt, die wesentlich höher ist, als die in der Probe vorhandene. Dies führt zu einer Kohlenstoffaufnahme, zunächst ohne Überlagerung der Diffusionsfronten (II). Das Auffüllen der Probe wird im Zustand III erkennbar.

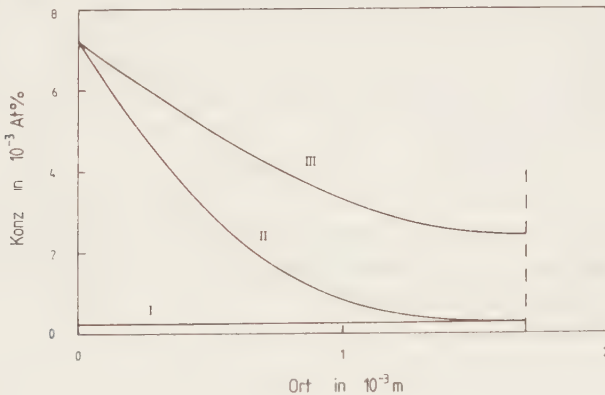


Abb.31: Beispiel für eine Diffusionsberechnung bei endlicher Probendicke

* Auf die Beachtung von Konvergenzkriterien sei an dieser Stelle nur hingewiesen (Näheres in /95/).

4.2.2 Diffusion mit überlagerter Ausscheidung

Die Berücksichtigung der Karbidausscheidung kann prinzipiell auf zwei Arten erfolgen. Entweder wird die Diffusionsberechnung in gewissen Zeitintervallen unterbrochen, das letzte Profil durch eine nachträgliche Bestimmung der ausgeschiedenen Kohlenstoffmenge "korrigiert" und der so erhaltene neue Konzentrationsverlauf als Ausgangswertemenge für die weitere Rechnung benutzt (wie /93/), oder die Ausscheidung wird bereits in der zu lösenden Differenzialgleichung berücksichtigt. Letztere Möglichkeit wurde hier gewählt. Vorausgesetzt werden muß, daß sich das ausgeschiedene Karbid im thermodynamischen Gleichgewicht mit dem gelösten Cr und C befindet. Die Kombination der Kinetik der Diffusion mit der Thermodynamik der Karbidbildung in einer Differentialgleichung wird durch folgende Überlegung ermöglicht:

Die Konzentrationsänderung dc/dt in einem Volumenelement ist die Veränderung der **Gesamtkohlenstoffmenge** (ausgeschieden und gelöst). Sie wird hervorgerufen durch den Gradienten der **gelöst** vorliegenden Kohlenstoffkonzentration. In Form von Karbiden gebundener Kohlenstoff trägt zur Triebkraft der Diffusion nicht bei. Sei c_g die gesamte, c die gelöste und c_a die ausgeschiedene Kohlenstoffkonzentration so gilt:

$$dc_g/dt = D (d^2c/dx^2) \quad (4.11)$$

Liegt das Karbid M_bC_a vor, kann über das Löslichkeitsprodukt LP ein Zusammenhang zwischen Gesamtkonzentration des Metalls $M_{C_{M0}}$, c und c_a gefunden werden.

$$c_a = (a/b)(c_{M0} - LP^{1/b}/c^{a/b}) \quad (4.12)$$

(4.12) und (4.11) liefern mit

$$c_g = c_a + c \quad (4.13)$$

die neue Differentialgleichung:

$$(1 + (a/b)^2 (LP/c^a)^{1/b}) \, dc/dt = D \, d^2c/dx^2 \quad (4.14)$$

Diese Beziehung kann analog zur Diffusion ohne Ausscheidung nach Einführung dimensionsloser Variablen und finiter Differenzen gelöst werden. Als zusätzliche Schwierigkeit ergibt sich allerdings das Auftreten nicht ganzzahliger Exponenten, so daß die Berechnung der Konzentrationswerte $C(i,j)$ nicht mehr analytisch erfolgen kann, sondern mit Hilfe des Newtonverfahrens numerisch durchgeführt werden muß.

4.2.3 Erste Ausscheidung, Umwandlungen

Mit den Ausführungen von Kapitel 4.2.1 und Kapitel 4.2.2 sind die Voraussetzungen für die Berechnung der Aufkohlungskinetik bei reiner Diffusion oder bei Vorliegen eines Karbids beliebiger Stöchiometrie geschaffen. Je nachdem, welche Verhältnisse an einem Ort $i \, \Delta X$ vorliegen, erfolgt die Ermittlung der Konzentrationsänderung für diese Stelle durch Lösen der entsprechenden Diff. Gleichung. Problematisch ist der Wechsel der Diff. Gleichung während der Berechnung.

Betrachtet man in einer doppeltlogarithmischen Auftragung der Metallaktivität gegen die Kohlenstoffaktivität die Gleichgewichtslinien verschiedener Karbide des gleichen Elementes (Abb.32), so ergeben sich Geraden. Bei vorgegebener Kohlenstoffaktivität ist das Karbid am stabilsten, welches mit der niedrigsten Metallaktivität verknüpft ist. Die Steigung jeder Geraden wird durch das Stöchiometrieverhältnis a/b des Karbids festgelegt. Nach der Gibb'schen Phasenregel können bei konstantem Druck und konstanter Temperatur zwei Karbide nur an einem Punkt, dem Geradenschnittpunkt, nebeneinander existieren.

Betrachtet man eine bestimmte Stelle im Werkstoffinneren, so wird bei der Aufkohlung zunächst eine sehr kleine Kohlenstoffaktivität vorliegen, die zusammen mit der Konzentration $(c_M)_0$ des Karbidbildners keine Ausscheidung zuläßt (Punkt A in Abb.32). Durch die Kohlenstoffaufnahme erfolgt eine Verschiebung entlang der gestrichelten Linie von A in Richtung B. Dort

hat die Kohlenstoffaktivität den kritischen, zur Ausscheidung des Karbids I notwendigen Wert C_{kr1} erreicht, der sich aus dem Löslichkeitsprodukt und $(c_M)_0$ errechnet.

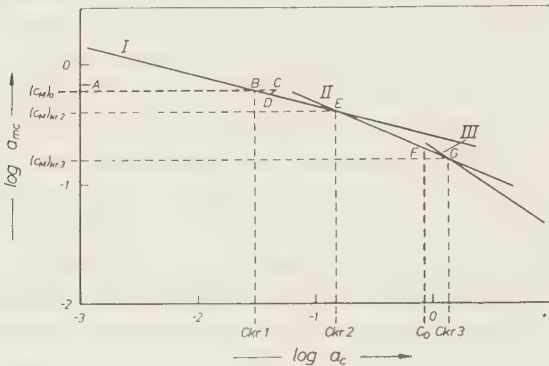


Abb.32: Abgrenzung der Stabilitätsbereiche der Karbide

Infolge der Diskretisierung des Rechenverfahrens wird dieser Wert aber durch die Diffusion im Zeitintervall ΔT überschritten, was durch den Punkt C angedeutet ist. Soviel Kohlenstoff kann nicht gelöst vorliegen. Mit Hilfe eines anschließenden Korrekturschrittes wird die Konzentration durch Ausscheidung soweit erniedrigt, bis ein Gleichgewichtswert (D) erreicht ist. Danach erfolgt die weitere Berechnung für diesen Ortspunkt mit der Diff. Gleichung für Diffusion mit überlagerter Ausscheidung.

Die Kohlenstoffaktivität steigt bei abnehmender Metallaktivität gemäß der Linie zwischen den Punkten B und E in Abb.32. Wird am Punkt E der Schnittpunkt der Stabilitätsgeraden von Karbid I und II überschritten, so wird die Berechnung unter Berücksichtigung der Umwandlung wiederholt. Am Umwandlungspunkt liegen nach der Gibb'schen Phasenregel solange feste Werte für die Metall- und Kohlenstoffaktivität vor, bis die Umwandlung abgeschlossen ist. Die gelösten Konzentrationen verändern sich also nicht, der antransportierte Kohlenstoff

dient ausschließlich dazu, das niederwertigere Karbid in das höherwertigere umzubilden.

Solange dieser Prozess andauert, muß ein dritter Typ von Diff. Gleichung benutzt werden.

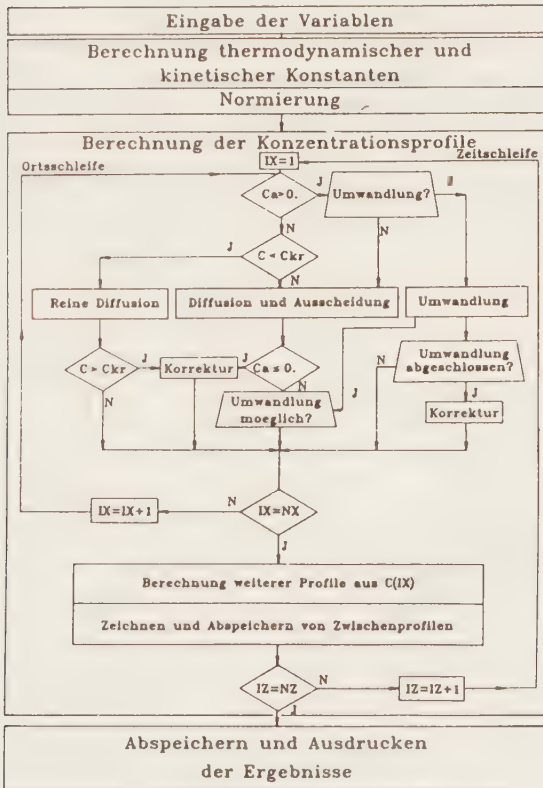


Abb.33: Der Ablauf der Auf- und Entkühlungsberechnung

Die Umwandlung ist abgeschlossen, wenn nur noch Karbid II vorliegt, d.h. sobald das Verhältnis der ausgeschiedenen Mengen von Metall und Kohlenstoff das Stöchiometrieverhältnis dieses Karbidtyps zum erstenmal überschreitet. Nach einem erneuten Korrekturschritt, welcher analog zu dem der ersten Ausscheidung abläuft, kann die Berechnung mit der Diff. Gleichung für Diffusion mit überlagerter Ausscheidung unter Berücksichtigung der geänderten Stöchiometrie erfolgen.

Abb.33 zeigt den Gang der Rechnung im groben, schematischen Überblick.

Neben den Konzentrationen werden ständig die Volumenbruchteile VV der ausgeschiedenen Karbide als Funktion des Ortes ermittelt. Die Behinderung der Diffusion durch Verminderung des Diffusionsquerschnitts kann so berücksichtigt werden (Labyrinthfaktor). Außerdem wird dadurch ein Vergleich der errechneten Werte mit den Ergebnissen der quantitativen Gefügeanalyse ermöglicht.

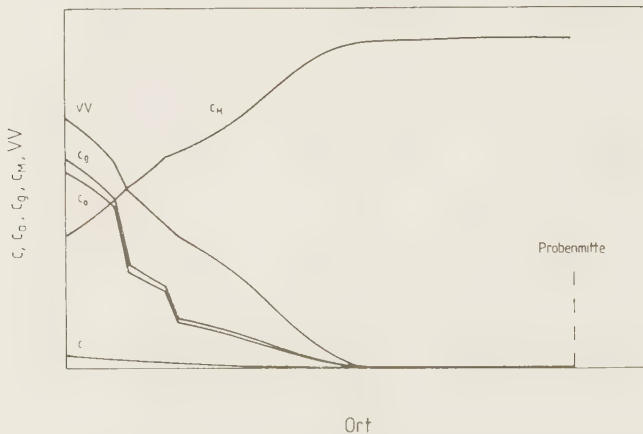


Abb.34: Diffusion mit Ausscheidung verschiedener Karbide

Abb.34 zeigt die graphische Darstellung einer Aufkohlungsrechnung mit Karbidausscheidung. Die Sprünge der c_g -Kurve charakterisieren die Orte der Karbidumwandlung. Ähnliche Meßwerte werden in der Literatur mitgeteilt (z.B. /76/, /96/).

Durch Integration der cg-Profile in vorgegebenen Zeitabständen kann die flächennormierte Gewichtszunahme zum direkten Vergleich mit den thermogravimetrischen Messungen erhalten werden.

4.3 Die Aufkohlung von Nil0Cr

Der Modellwerkstoff Nil0Cr scheidet in CH_4/H_2 -Gasatmosphäre trotz hoher Kohlenstoffaktivität keine Karbide aus. Die gravimetrisch verfolgte Gewichtszunahme gibt damit einen nur durch die Kohlenstofflöslichkeit hervorgerufenen Effekt wieder, zumal eine Verfälschung durch Oxidbildung in der benutzten Gasphase ausgeschlossen werden kann. In Abb. 35 ist die flächennormierte Gewichtszunahme für drei Proben unterschiedlicher Dicke d gegen die Zeit dargestellt.

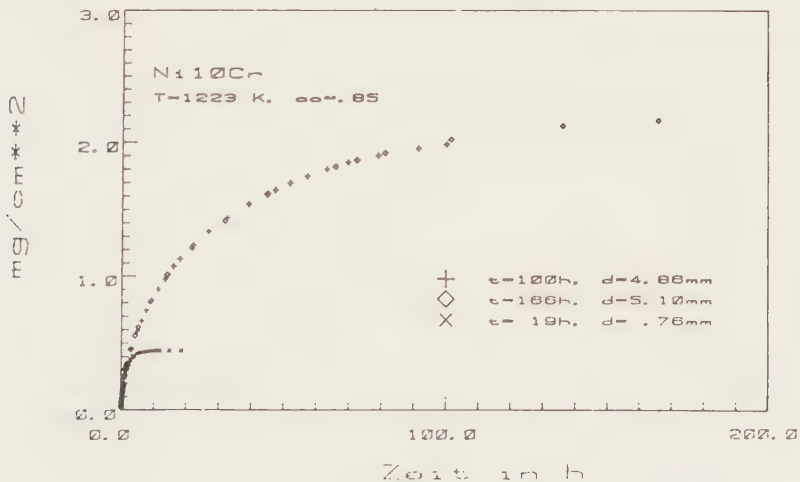


Abb.35: Gravimetriekurven für drei Nil0Cr-Proben

Als Folge der vorgelagerten Reduktionsbehandlung in H_2 beginnt die C-Aufnahme ohne Inkubationszeit sofort nach dem Umschalten auf CH_4/H_2 ($t=0$). Die Reproduzierbarkeit der Ergebnisse ist ausgezeichnet, die Kurven der beiden dickeren Proben können

als identisch bezeichnet werden. Die dünne Probe erfährt bereits nach kurzen Zeiten eine Sättigung, welche sich im horizontalen Abbiegen des Verlaufs äußert.

4.3.1 Bestimmung der Kohlenstofflöslichkeit

Das "Volllaufen" von dünnen Proben gestattet die Bestimmung der Kohlenstofflöslichkeit. Ein horizontaler Verlauf der Gravimetriekurve zeigt, daß eine Gleichgewichtseinstellung zwischen dem Kohlenstoff der Gasphase und dem der Probe erfolgt ist. Aus den gemessenen Gewichtszunahmen und der Kohlenstoffaktivität der Gasphase ergeben sich durch Umrechnung auf $a_C = 1$, gemäß dem hier gültigen Henry'schen Gesetz (nach /97/), die in Abb. 36 dargestellten Werte.

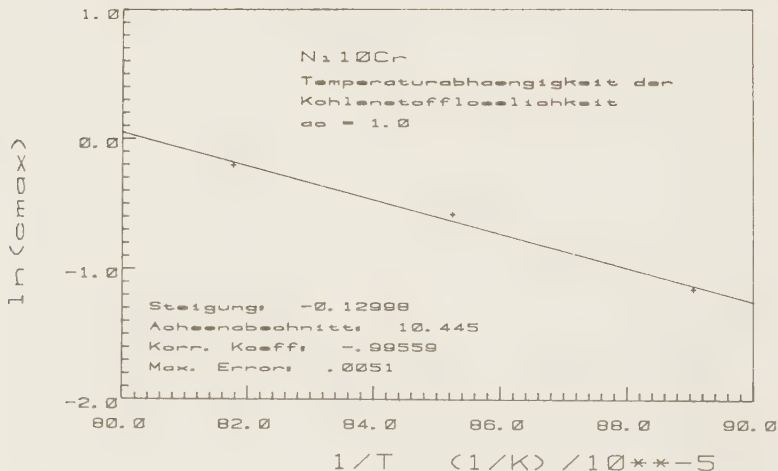


Abb.36: Die maximale C-Löslichkeit in Abhängigkeit von der Temperatur für Ni10Cr

Den äquivalenten mathematischen Ausdruck gibt Gl.(4.15) wieder.

$$c_{max.}(At\%) = 34,4 \cdot 10^3 \exp(108 \text{ kJ/mol} / RT) \quad (4.15)$$

Da die Legierung Ni25Cr und auch IN 617 nach erfolgter Karbid-ausscheidung einen Restchromgehalt von ca. 10 At% vorweisen, besitzen diese Werte für die Berechnung der Oberflächenkonzentration bei der Aufkohlung Gültigkeit.

4.3.2 Gravimetrische Bestimmung des Kohlenstoffdiffusionskoeffizienten

Die Bestimmung des Diffusionskoeffizienten von Kohlenstoff mittels Gravimetrie liefert keine Aussage über eine vorliegende Konzentrationsabhängigkeit. Dazu wären Versuche notwendig, die eine Auswertung nach dem Matanoverfahren ermöglichen (siehe auch /98/ und /99/). Bei den hier vorliegenden Kohlenstoffkonzentrationen erscheint eine Vernachlässigung dieses Einflusses aber zulässig.

Die Auswertung der Gravimetriekurven erfolgte nach drei unabhängigen Verfahren:

- a) Für die Gewichtszunahme aufgrund der Eindiffusion eines Fremdelementes in einen unendlichen Halbraum gilt nach /94/:

$$\Delta m/A = (2 c_0 \sqrt{D/\pi}) \sqrt{t} \quad (4.16)$$

c_0 ist die Oberflächenkonzentration

Aus der Auftragung von $\Delta m/A$ gegen $\sqrt{t}$ kann somit über die Steigung der Geraden der Diffusionskoeffizient bestimmt werden.

- b) Plattenlösung

Für das Vollaufen einer ebenen Platte der Dicke d gilt nach /99/:

$$(\hat{c} - c_f)/(c_a - c_f) = (8/\pi^2) \exp(-t/\tau) \quad (4.17)$$

mit $\tau = d^2/D \pi^2$

$\hat{c}$ = mittlere Konzentration zur Zeit t

c_a = Anfangskonzentration im Inneren

c_f = Endkonzentration im Inneren

Die Auftragung $\ln((c_f - \hat{c})/(c_f - c_a))$ gegen t liefert nach ausreichender Zeit Geraden mit der Steigung $D \pi^2/d^2$

c) Numerisches Näherungsverfahren

Als dritte Methode wurde ein in Form eines Rechenprogrammes entwickeltes Näherungsverfahren benutzt, welches wie folgt arbeitet:

- Ausgehend von einem Startwert für den Diffusionskoeffizienten D wird bei bekannter Oberflächenkonzentration c_0 $c(x, t)$ berechnet.

$$c(x, t) = c_0 (1 - \operatorname{erf}(x/2\sqrt{Dt})) \quad (4.18)$$

Dies ist die analytische Lösung des Problems der Diffusion im unendlichen Halbraum.

- Eine Integration des Profiles über den Ort führt auf die flächennormierte Gewichtszunahme.
- Durch Vergleich mit dem experimentell bestimmten Wert für $\Delta m/A$ wird festgestellt, ob D zu groß oder zu klein angenommen worden war.
- D wird in diesem Sinne verändert und die Rechnung wiederholt.
- Liegt die Differenz zwischen berechneter und gemessener Gewichtszunahme innerhalb der Meßgenauigkeit, so wird der letzte D -Wert gespeichert.

Damit kann jedem Punkt einer Thermogravimetriekurve ein Diffusionskoeffizient zugeordnet werden.

Die Auftragung von D gegen die Zeit t liefert eine horizontale Gerade in dem Bereich, der die Voraussetzungen von Gl. (4.18) erfüllt. Der Wert von D kann direkt abgelesen werden.

Im Gegensatz zu a) und b) entfallen die bei der Ermittlung von Steigungen auftretenden Fehler.

Die Anwendung der drei Verfahren auf die gemessenen Gewichtszunahmen liefert für den Diffusionskoeffizienten folgenden Ausdruck:

$$D(T) = 1,75 \cdot 10^{-7} \text{ (m}^2\text{/s) exp}(-99.8 \text{ kJ/mol} / RT) \quad (4.19)$$

Die Übereinstimmung mit Literaturdaten für die Kohlenstoffdiffusion in Nickel /99/, /100/ und technischen Nickelbasislegierungen (z.B. /93/) ist gut, was darauf hinweist, daß der Chromgehalt keinen starken Einfluß auf D ausübt.

Da die Kohlenstoffdiffusion bei der Aufkohlung von Ni25Cr und IN 617 hauptsächlich in der Zone der Karbidausscheidung abläuft, dort aber ein der Legierung Ni10Cr ähnlicher Restchromgehalt vorliegt, sollte der ermittelte Diffusionskoeffizient zur Berechnung dieses Vorganges verwendet werden können.

4.3.3 Vergleich mit dem Rechenmodell

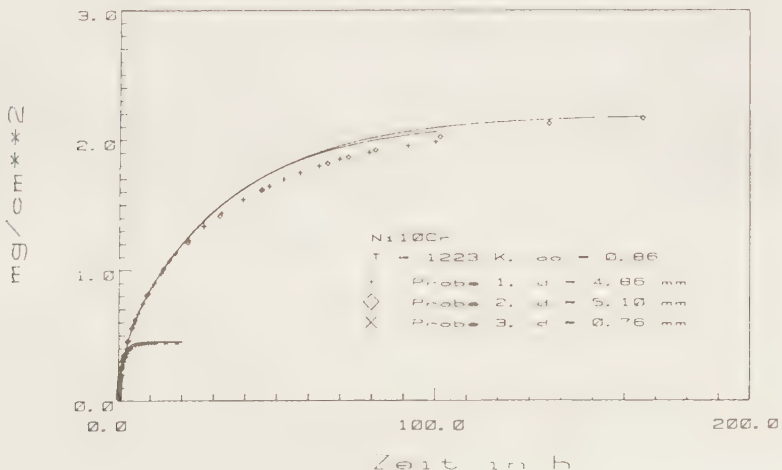


Abb.37: Vergleich der Messung (Punkte) mit der Rechnung

In Abb.37 sind zusätzlich zu den gemessenen Werten die mit Hilfe des in 4.2 beschriebenen Rechenprogrammes ermittelten Kurven eingezeichnet. Durch die Berücksichtigung der endlichen Probengeometrie können die Meßergebnisse nicht nur für kurze Zeiten nachvollzogen werden, sondern auch noch dann, wenn eine Überlagerung der Diffusionsfronten auftritt.

Ohne großen rechentechnischen Aufwand sollte es möglich sein, Temperaturwechsel, zeitliche Änderung der Kohlenstoffaktivität an der Oberfläche oder kompliziertere Probengeometrien zu berücksichtigen.

4.4 Die Aufkohlung von Ni25Cr

Die Chromaktivität in der Legierung Ni25Cr ist ausreichend hoch, um in aufkohlender Atmosphäre eine Karbidausscheidung hervorzurufen.

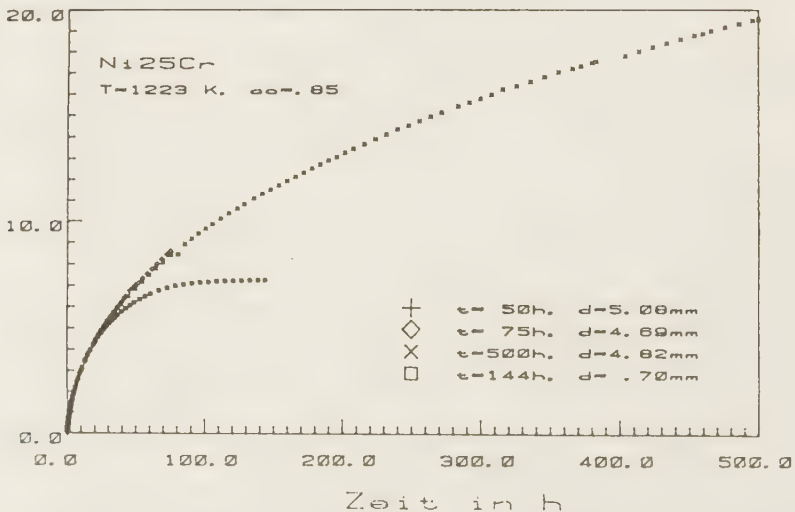


Abb.38: Thermograv. Meßwerte der Aufkohlung von Ni25Cr

In Abb.38 sind die Ergebnisse der Gravimetrie an vier Proben unterschiedlicher Dicke zusammengefaßt. Die Reproduzierbarkeit ist so gut, daß die Kurven fast nicht unterscheidbar sind. Das

Abbiegen der Gewichtszunahme der dünnen Probe in einen konstanten Wert wird wiederum durch eine Gleichgewichtseinstellung zwischen Gas und Legierung hervorgerufen. Die im Vergleich zu Ni10Cr erheblich größere Kohlenstoffaufnahme ist eine unmittelbare Folge der Karbidausscheidung.

4.4.1 Karbidausscheidung in Ni25Cr

Im gasionengeätzten Querschliff Abb.39 ist die in CH_4/H_2 erfolgte Karbidausscheidung deutlich sichtbar. Im Randbereich der Probe liegt sie mit globularer Morphologie vor. Ins Werkstoffinnere schließt sich ein Bereich lamellarer Karbide an. Dieser wiederum geht in eine Zone über, die durch die bevorzugte Ausscheidung an Korngrenzen charakterisiert ist. Durch die Kontrastierung mittels Interferenzschichten, kann der Ort der Umwandlung von Karbid 1 (oberflächennaher Bereich) in Karbid 2 bestimmt werden.

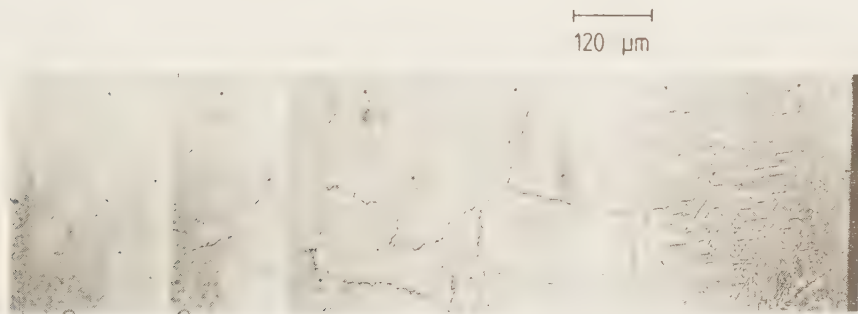


Abb.39: Karbidausscheidung in Ni25Cr

Die Auftragung der Bereichstiefen gegen die Wurzel aus der Glühdauer Abb.40 bestätigt die Gültigkeit eines parabolischen Zeitgesetzes und dokumentiert andererseits, daß die Aufkohlungstiefe nicht in Analogie zur inneren Oxidation durch Angabe nur eines Zahlenwertes pro Zeit wiedergegeben werden kann.

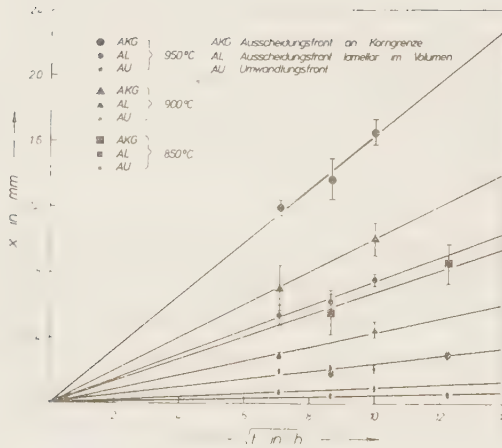


Abb.40: Bestimmung der Aufkohlungskinetik aus den Eindringtiefen der Ausscheidungszone

Die Phasenanalyse mittels Röntgenbeugung an isolierten und Elektronenbeugung an gedünnten Karbiden ist aufgrund der geringen Menge und der nichtkubischen Struktur von Cr_7C_3 und Cr_3C_2 problematisch. Durch Auswertung sehr vieler Beugungsaufnahmen konnten aber beide Karbidtypen identifiziert werden. Die Schliffbilder zeigen im Inneren der Probe eine dritte Art, die als Cr_{23}C_6 angesprochen wird. Der Existenzbereich von Cr_7C_3 ist sehr schmal, d.h. das Kohlenstoffaktivitätsintervall dieses Karbides ist gering.

4.4.2 Anpassung der thermodynamischen Daten der Chromkarbide

Die Bestimmung des Restchromgehaltes mittels ED-Analyse am REM und STEM dient zur Festlegung neuer thermodynamischer Daten der Chromkarbide.

Die in der Literatur wiedergegebenen Werte beziehen sich auf die Bildung dieser Verbindung in reiner Form, ohne dabei den

zusätzlichen Energieterm zu berücksichtigen, der durch eine umgebende metallische Matrix bedingt ist. Die Abhängigkeit von Teilchengröße, Form ect. bleibt ebenso unbeachtet.

Die Notwendigkeit, für eine quantitative Berechnung die Karbidstabilitäten neu festzulegen, ergibt sich unmittelbar aus der Beobachtung, daß in vielen Hochtemperaturwerkstoffen $M_{23}C_6$ als wichtigste Kohlenstoffverbindung auftritt, obwohl die niedrige Cr-Aktivität die Existenz dieses Karbidtyps nach Literaturdaten verbietet. Die Begründung dieses Effektes durch eine Keimbildungshemmung erscheint unbefriedigend, da selbst nach sehr langen Auslagerungszeiten keine Umwandlung in das "stabile" Cr_7C_3 erfolgt.

Die gemessene Gewichtszunahme einer durchgekohlten Ni25Cr-Probe, in der ausschließlich Cr_3C_2 vorliegt, liefert direkt den verbleibenden Legierungschromgehalt. Da die Kohlenstoffaktivität der Gasphase - und somit die der Probe - bekannt ist, kann das Löslichkeitsprodukt bestimmt werden.

Etwas schwieriger gestaltet sich die Ermittlung entsprechender Werte für die beiden anderen Karbidarten. Durch Bestimmung des Restchromgehaltes in der Nähe der Umwandlungsorte wird iterativ deren Stabilitäten abgeschätzt.

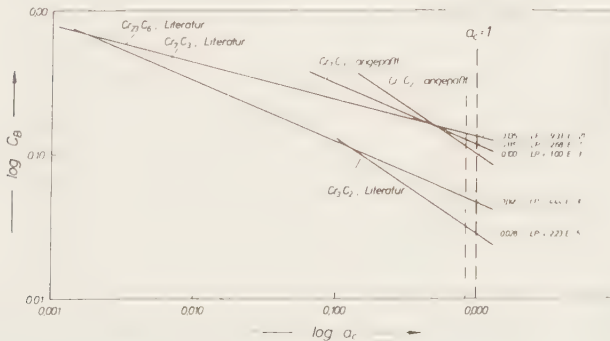


Abb.41: Anpassung der Stabilitätsgrenzen für 950 °C, Vergleich mit den Literaturwerten nach /61/

Das Ergebnis ist für 950 °C in Abb.41 im Vergleich mit den Werten nach /61/ dargestellt. Die Gleichgewichtslinie von Cr_{23}C_6 veränderte sich nicht, was aufgrund der Kohärenz der Ausscheidung bei annähernd gleicher Gitterkonstante von Matrix und Karbid verständlich ist. Die Geraden der beiden übrigen Chromkarbide verschieben sich stark nach oben, d.h. die Stabilität ist geringer als erwartet. Dadurch vergrößerte sich der C-Aktivitätsbereich von Cr_{23}C_6 enorm. Cr_7C_3 tritt nur in einem sehr kleinen Intervall auf, d.h. bei Vorliegen eines Kohlenstoffprofils wird Cr_7C_3 nur in einem schmalen Saum zwischen den Zonen der Karbide Cr_{23}C_6 und Cr_3C_2 zu finden sein, eine Feststellung, die mit den Beobachtungen übereinstimmt.

4.4.3 Vergleich mit den Ergebnissen der Berechnung

Zur Berechnung der Aufkohlungskinetik stehen einmal die Werte für die Kohlenstofflöslichkeit und den Diffusionskoeffizienten aus Messungen an Ni10Cr und zusätzlich die modifizierten thermodynamischen Daten der Karbide zur Verfügung.

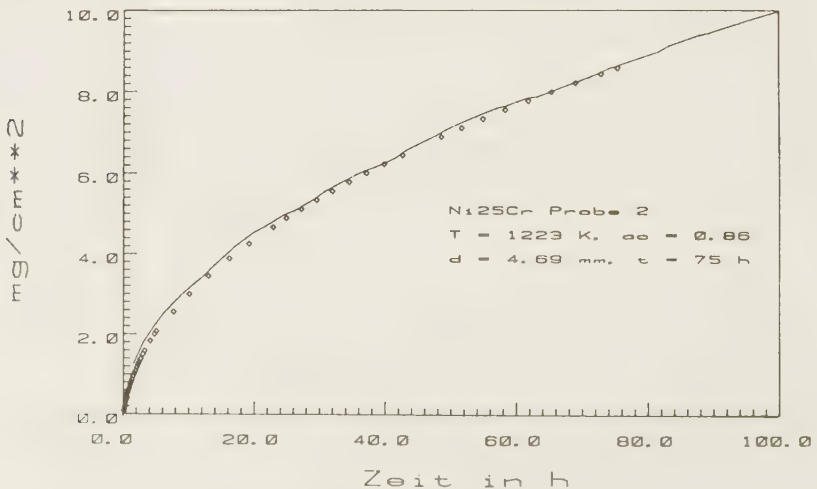


Abb.42: Vergleich Gravimetrie/Berechnung

Zum Vergleich des Rechenergebnisses mit der Realität liefert die Thermogravimetrie zeitabhängige aber ortsintegrale Werte, die Messung von Restchromgehalt und die quantitative Gefügeanalyse ergeben ortsabhängige Meßdaten bei gegebenen Zeiten. In Abb.42 sind die Ergebnisse der Gravimetrie (als Punkte) zusammen mit der durchgezogenen Kurve der Berechnung dargestellt. Die Übereinstimmung wird eindrucksvoll wiedergegeben. Als Beispiel für die Ortsabhängigkeit der Aufkohlung diene Abb.43. Die eingezeichneten Punkte geben die Werte der Gesamtkohlenstoffkonzentration als Funktion des Ortes wieder. Die Analyse wurde in der KFA-Jülich an einer unter abweichenden Bedingungen (Ar-10Vol% CH₄ bei 850 °C) aufgekohlten Probe durchgeführt. Die Übereinstimmung zeigt, daß unter Beachtung dieser Randbedingungen die Aufkohlung rechnerisch nachvollzogen werden kann.

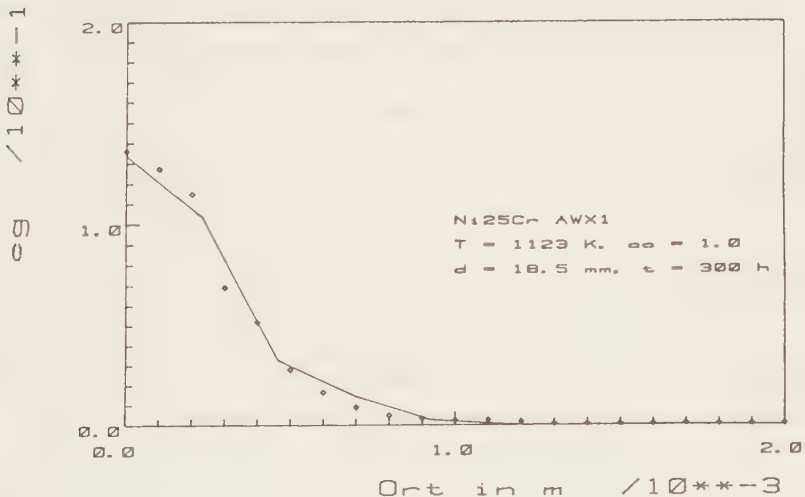


Abb.43: Vergleich der berechneten (Linie) und der gemessenen Gesamtkohlenstoffkonzentration nach einer Aufkohlungsbehandlung

4.5 Die Auf- und Entkohlung von IN 617

4.5.1 Einfluß der Wärmebehandlung auf die Karbidstruktur

Im Gegensatz zu den bisher betrachteten Modellwerkstoffen ist der Ausgangskohlenstoffgehalt von IN 617 mit 0,29 At% so hoch, daß bei der reinen Wärmebehandlung eine Karbidausscheidung erfolgt. Diese wurde von Schepp /10/ in Übereinstimmung mit den Ergebnissen von Takahashi u.a. /101/ und Mankins u.a. /102/ detailliert untersucht und beschrieben. Da das wärmebehandelte Gefüge der Referenzzustand für die Interpretation von Auf- oder Entkohlungsvorgängen ist, sei kurz eine zusammenfassende Darstellung gegeben.

Zusätzlich zu den bereits im Ausgangsgefüge vorhandenen, kantigen Ti(N,C) -Teilchen scheiden sich nach wenigen Stunden bei Temperaturen von 850 °C und 950 °C im Korninneren feinverteilte kohärente Karbide aus. Ihre Form ist nicht einheitlich. Es werden im gleichen Materialzustand sowohl nadel- und sternförmige, als auch globulare Ausscheidungen gefunden. Die Teilchengröße erstreckt sich über einen sehr weiten Bereich von 10 bis 300 µm. Ihre Anordnung ist meist zeilig, parallel zu Versetzungsgleitstufen. Schepp /10/ erklärt dies durch den Vorgang des "prismatic punching". Durch das Wachstum werden infolge der Volumendifferenz von Karbid und Matrix Versetzungen erzeugt, die ihrerseits bevorzugte Orte für weitere Keimbildung sind.

An den Korngrenzen erfolgt ebenfalls eine erhöhte Karbidausscheidung, die zu einer diskontinuierlichen Belegung führt. Diese im Anfangsstadium der Wärmebehandlung gebildeten Karbide werden als M_{23}C_6 identifiziert, wobei sich der Metallanteil aus 87 % Cr und 7 % Mo zusammensetzt.

Wesentlich für die weitere Betrachtung ist die Beobachtung, daß die intergranularen M_{23}C_6 -Karbide über mehrere hundert Stunden stabil vorliegen. Ein Wachstum ist nicht festzustellen. Erst nach langen Zeiträumen (ca. 1000 h bei 950 °C) erfolgt eine allmähliche Auflösung dieser feindispersen Teilchenpopulation, indem die karbidbildenden Elemente an die

Korngrenzenausscheidungen abgegeben werden. Dort lagert sich das $M_{23}C_6$ in eine inkohärente Karbidform um, welche als M_6C angesprochen wird und sehr viel Mo (ca. 40 %) enthält.

4.5.2 Berechnungen zur Auf- und Entkohlung von IN 617

Die Existenz der $M_{23}C_6$ -Karbide in den der Gravimetrie zugänglichen Versuchszeiten kann durch Entkohlungsvorgänge beeinflusst werden. Tatsächlich ist gerade dieser Effekt bei der Korrosion in verunreinigtem Helium wesentlich (siehe Kap.6). Eine Abschätzung seiner Kinetik kann nur indirekt mit Hilfe des beschriebenen Rechenverfahrens erfolgen. Die Übertragbarkeit der an den Modellwerkstoffen ermittelten Werte für Kohlenstofflöslichkeit, Diffusionskoeffizient und Karbidstabilität stellt naturgemäß den größten Unsicherheitsfaktor dar, da in Analogie zu den Oxidationsbetrachtungen (Kap.3) vorausgesetzt werden muß, daß die nicht unmittelbar beteiligten Legierungselemente - trotz ihrer teilweise erheblichen Konzentration - keinen bemerkbaren Einfluß hervorrufen und Mo als "zusätzliches Chrom" behandelt werden kann.

Gerade das Ausscheiden von $M_{23}C_6$ beweist aber, daß diese Voraussetzungen eher erfüllt sind und eine bessere Näherung liefern als die Behandlung der Karbide mit den Literaturwerten für Reinstoffe.

Als Indiz für die Zulässigkeit der Übertragung ist Abb.44 zu werten. Schepp /10/ ermittelte die Konzentrationsprofile von Mo und Cr in der Mischkristallmatrix von IN 617 als Funktion des Abstandes von der Oberfläche nach einer 500 h - Glühung einer Probe bei 950 °C und $a_c = 1$. Rechnet man das Ergebnis in Atomprozent um und ermittelt die Gesamtmolzahl von Mo und Cr, so ergeben sich die in Abb.44 eingezeichneten Werte. Die Berechnung der Aufkohlung unter Berücksichtigung des Gesamtgehaltes an Mo und Cr führt auf das in Form voller schwarzer Kreise dargestellte Ergebnis. Die Übereinstimmung kann bei Beachtung der Schwierigkeiten bei der quantitativen Elementanalyse kleinster Bereiche als befriedigend bezeichnet werden. Auf ein identisches Resultat führt der Vergleich mit den

stereologischen Auswertungen aus /29/.

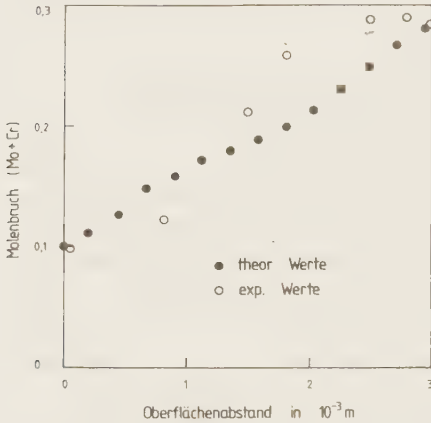


Abb.44: Vergleich der Analyseergebnisse der Matrixkonzentration nach /10/ mit der Berechnung

Gibt man eine niedrige Oberflächenaktivität des Kohlenstoffs vor (z.B. 10^{-5}) und folgt der Annahme in /10/, daß nur ein kleiner Bruchteil von C in Form von $\text{Ti}(\text{N,C})$ gebunden ist, dann beginnt die Berechnung aufgrund der modifizierten Daten mit einer M_{23}C_6 -Karbidausscheidung und führt zu einer Entkohlung.

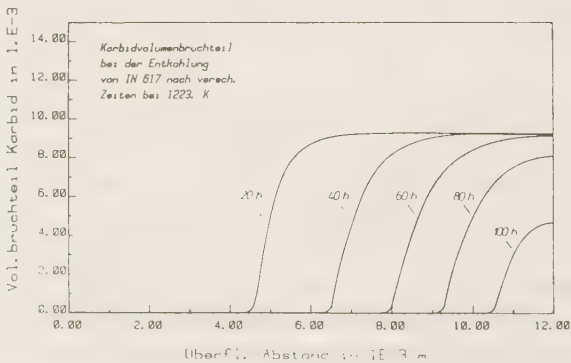


Abb.45: M_{23}C_6 -Karbidvolumenbruchteil als Funktion des Oberflächenabstandes nach verschiedenen Entkohlungszeiten

In Abb.45 ist für fünf Zeiten der Verlauf des Karbidvolumenbruchteils in Abhängigkeit vom Oberflächenabstand dargestellt. Mit Hilfe solcher Berechnungen wird in Kap.6 versucht, die Zeitdauer des Aufbaus einer die Entkohlung behindernden Oxidschicht aus der Entkohlungstiefe abzuschätzen.

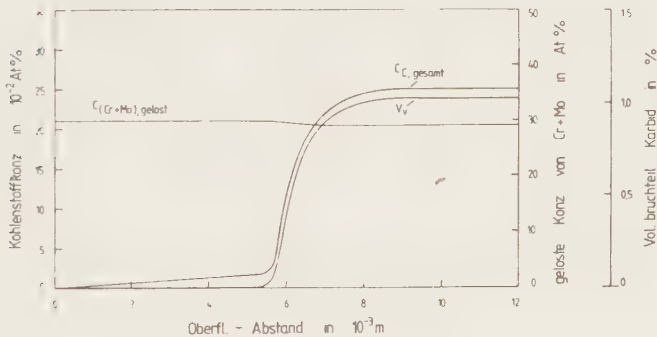


Abb.46: Konzentrationsverläufe und Volumenbruchteil
nach 100 h Entkohlung bei 900 °C

Abb.46 gibt das Ergebnis einer Berechnung in Form der Darstellung der Gesamtkohlenstoff-, der gelösten Karbidbildnerkonzentration und des Volumenbruchteils in Abhängigkeit vom Abstand zur Oberfläche wieder. Die Diffusion verläuft aufgrund der sehr geringen Gleichgewichtskohlenstoffaktivität von $M_{23}C_6$ langsam. Da aber nur wenig Karbid aufgelöst werden muß, breitet sich die entkohlte Zone dennoch rasch ins Werkstoffinnere aus.

5. Die Reaktionen des HHT-Heliums und Teilatmosphären mit Reinsubstanzen

In den Kapiteln 3 und 4 wurde das Oxidations- und Aufkohlungsverhalten der Legierung IN 617 unter besonderer Berücksichtigung des im Gas eingestellten Potentials der korrosiven Spezies (C oder O₂) behandelt. Die Übertragung der dort gewonnenen Ergebnisse auf Gasphasen mit inertem Trägergas und Verunreinigungs-komponenten, deren Konzentrationen im ppm-Bereich angesiedelt sind, kann nur unter Beachtung zusätzlicher Effekte erfolgen. Während in massiven Atmosphären in der Regel nach einer kurzen Übergangszeit die Festkörperdiffusion als geschwindigkeitsbestimmend betrachtet wird, an der Oberfläche also zeitunabhängige Aktivitäten vorliegen sollten, können die geringen Komponentengehalte die Dauer des Übergangsbereiches so erhöhen, daß er für den Mechanismus von wesentlicher Bedeutung wird.

Das Erkennen der ablaufenden Reaktionen und der Art des geschwindigkeitsbestimmenden Schrittes ist Ziel dieses Kapitels. Durch die Verwendung von Reinsubstanzen (Cr, Cr₃C₂, Cr₂O₃ und Pt) und die Analyse der Gaszusammensetzung - ein Verfahren, welches erheblich differenziertere Aussagen zuläßt als die alleinige Identifikation der Reaktionsprodukte - wird versucht, das komplexe Reaktionsgeschehen zu vereinfachen und damit überschaubar zu machen. In einem theoretischen Teil soll die Interpretation der Ergebnisse von Kap.5 und Kap.6 vorbereitet werden.

5.1 Theoretische Grundlagen

5.1.1 Thermodynamische Stabilität von Metallverbindungen bei gleichzeitig aufkohlenden und oxidierenden Bedingungen

Die in Kap.3 und Kap.4 dargestellten Berechnungen zur thermodynamischen Stabilität von Oxiden und Karbiden behalten ihre Gültigkeit auch für Atmosphären, die gleichzeitig aufkohlend und oxidierend wirken. Unter der Voraussetzung des thermo-

dynamischen Gleichgewichtes zwischen einer Legierungskomponente, ihren Verbindungen, dem Sauerstoff- und dem Kohlenstoffpotential liefert die Gibb'sche Phasenregel, daß die gleichzeitige Existenz eines Karbides und eines Oxides desselben Elementes bei vorgegebenem Druck und konstanter Temperatur dem System den Freiheitsgrad 1 (univariant) zuordnet. Anschaulich bedeutet dies: Gibt man die Sauerstoffaktivität vor, so ist durch das Vorliegen von Oxid die Metallaktivität des Legierungselementes festgelegt und durch die gleichzeitige Karbidexistenz eindeutig die Kohlenstoffaktivität bestimmt. Dies führt auf die Möglichkeit der Berechnung sogenannter "Pourbaix-Ellingham-Diagramme" (Stabilitätsdiagramme), aus denen bei vorgegebenen Werten für die Sauerstoff- und die Kohlenstoffaktivität die stabile Phase entnommen werden kann. Solche Auftragungen liegen zwar in der Literatur vor, die Veränderung von Stabilitätsdaten (siehe Kap.4) und die Möglichkeit der Temperaturvariation erfordern aber eine wiederholte Neuberechnung. Mit Hilfe eines dafür entwickelten Rechenprogrammes können für alle Legierungselemente des IN 617 die Stabilitätsdiagramme entweder zweidimensional bei fester Temperatur oder dreidimensional mit der Temperatur als dritte Variable* ermittelt und graphisch dargestellt werden. Der Einfluß der Veränderung von Eingabedaten kann unmittelbar beurteilt werden. Die Berechnung erfolgt durch Betrachtung der Gleichgewichte Oxide/Karbide, Oxide/Legierung und Karbide/Legierung.

In Abb.47 ist das Stabilitätsdiagramm für Chrom in dreidimensionaler Form dargestellt. Einen Schnitt bei $T=1273$ K gibt Abb.48 wieder. Den Diagrammen liegen die thermodynamischen Daten der Reinstoffe nach /61/ zugrunde. Der Existenzbereich von Chrom wird zu hohen Kohlenstoffaktivitäten durch eine Linie zum Cr_{23}C_6 begrenzt. Bei weiterer Erhöhung der Kohlenstoffaktivität gelangt man in die Felder der höherwertigeren Karbide. Analog wandelt sich Chrom bei Überschreiten einer

* Von Giggins und Pettit /103/ werden Diagramme vorgeschlagen, deren dritte Variable die Metallaktivität ist.

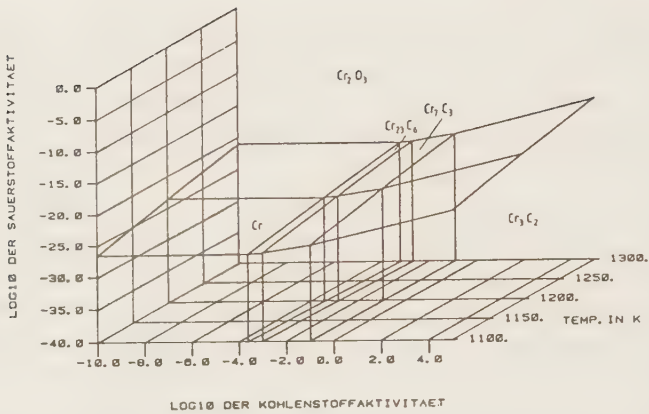


Abb.47: Das Chromstabilitätsdiagramm in dreidimensionaler Darstellung

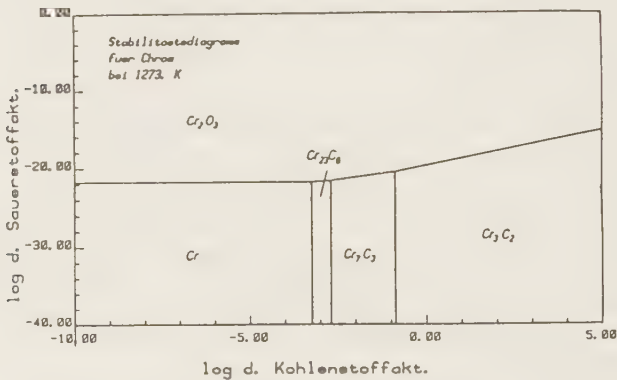


Abb.48: Isothermer Schnitt durch Abb.47 bei 1000 °C

temperaturabhängigen Sauerstoffaktivität in Cr_2O_3 um. Die Gleichgewichte Karbid/Oxid liefern die Grenzlinien zwischen den zugehörigen Stabilitätsbereichen. In der dreidimensionalen Darstellung werden aus den Grenzlinien gekrümmte Ebenen, aus Stabilitätsflächen -räume. Das Vorliegen der metallischen Komponente mit niedrigerer Aktivität äußert sich in einer Verschiebung der Gleichgewichtslinien zum Karbid bzw. zum Oxid nach rechts bzw. nach oben. Der Existenzbereich des Metalls vergrößert sich, was dazu führen kann, daß die Umwandlung z.B.

erst im Feld des zweiten Karbides abläuft, das niederwertigere Karbid also gar nicht gebildet werden kann.

Die in Mehrkomponentenlegierungen mögliche Bildung von Mischphasen kann nur qualitativ diskutiert werden, da die notwendigen thermodynamischen Daten nicht bekannt sind.

Die Stabilitätsdiagramme dienen als Hilfsmittel zur Beurteilung möglicher Korrosionsreaktionen. Sie zeigen, welche Phasen bei Vorliegen eines Gleichgewichts mit dem korrosiven Gas stabil sind.

Die Angabe von Sauerstoff- und Kohlenstoffaktivität ist aber häufig bereits für eine Werkstoffoberfläche mit Schwierigkeiten verbunden. Noch unübersichtlicher werden die Verhältnisse durch die Gradienten der chemischen Potentiale von Sauerstoff, Kohlenstoff und eventuell von Legierungselementen in einer Deckschicht oder in der Legierung. Die auftretenden Sequenzen von Reaktionsprodukten können aber in Verbindung mit den Stabilitätsdiagrammen Auskunft über den Verlauf von a_C und $p(O_2)$ geben.

Die Ortsabhängigkeit wird somit als Kurve ("Reaktionspfad" nach /53/) in das Stabilitätsdiagramm übertragen.

Die Verwendung dieser Darstellungen bei der Vorausberechnung und Interpretation von Korrosionsversuchen ist getrennten Stabilitätsbetrachtungen für Oxide und Karbide anhand ihrer Gibb'schen freien Bildungsenthalpie vorzuziehen (z.B. in /104/, /105/), da diese die Konkurrenz der Reaktionen völlig außer Acht lassen.

5.1.2 Eigenschaften der Gasphase

Die Verwendung thermodynamischer Stabilitätsdiagramme zur Abschätzung des Reaktionsgeschehens setzt die Charakterisierung der Gasphase durch Angabe von Sauerstoff- und Kohlenstoffpotential voraus.

Durch eine bestrahlungsinduzierte Methanbildung im graphitischen Reaktorcore befindet sich das Reaktorhelium nicht im Gleichgewicht. Da jedes System den thermodynamischen Gleichgewichtszustand anstrebt, ist die Berechnung der Zusam-

mensetzung im Minimum der Gibb'schen freien Enthalpie des Gases Voraussetzung für eine sinnvolle Interpretation der Konzentrationsänderungen bei Glühversuchen.

5.1.2.1 Gasphasengleichgewichtsberechnung

Nahezu alle Verfahren zur Berechnung komplexer Gleichgewichte lassen sich als Variation zweier grundlegenden Methoden betrachten, der Gleichgewichtskonstantentechnik nach Brinkley /106/ und der Minimierung der freien Enthalpie nach White, Johnson und Dantzig /107/. Einen umfassenden Überblick über die verschiedenen Methoden der numerischen Gleichgewichtsberechnung geben Zeleznik und Gordon in /108/.

Während universelle Rechenprogramme (z.B. /109/) meist nach der Methode der Minimierung der freien Enthalpie arbeiten, führt häufig für spezielle Probleme die Technik nach Brinkley einfacher und mit geringerem Rechenaufwand zu Erfolg. So ermitteln Barin und Neuschütz die Rußgrenzen im System $C-CH_4-H_2-CO-H_2O$ /110/, Noda, Okada und Watanabe /111/ geben ein Verfahren zur graphischen Darstellung des Sauerstoff- und Kohlenstoffpotentials im Gleichgewicht mit verunreinigtem Inertgas an.

Von Wahl und Mitarbeitern /112/ stammen erste Berechnungen zur Gleichgewichtszusammensetzung von Reaktorhelium.

Da die hier verwendeten Gase in ihrer Ausgangszusammensetzung sehr unterschiedlich sind und hierfür keine Ergebnisse vorliegen, wurden nach einem von Kane /113/ beschriebenen Verfahren, basierend auf der Methode der Gleichgewichtskonstanten, die Konzentrationen des HHT-Testgases und der Teilatmosphären als Funktion der Temperatur im Gleichgewicht ermittelt.

Im ersten Schritt werden dazu die Hauptbestandteile des Gases festgelegt. H_2 , CO , H_2O und N_2 erweisen sich als "major components" geeignet. Die Ausgangszusammensetzung wird unter Erhaltung der Elementmengen so umgerechnet, als ob ausschließlich diese Komponenten im Gas vorliegen würden. Mit Hilfe der Stabilitätsdaten der Verbindungen im C-H-O-N-System werden "minor components" ausgewählt. Betrachtet wurden 15 Verbin-

dungen, deren Partialdrucke größer 10^{-30} bar sein sollten. Für jede dieser Gasart kann eine Bildungsreaktion angegeben werden, in der außer der betrachteten Komponente nur die Hauptbestandteile erscheinen. Nach Erstellen der Reaktionsmatrix kann die Konzentration der "minor components" aus den Vorgabewerten der "major components" durch Anwendung des Massenwirkungsgesetzes errechnet werden. In einer Massenbilanz werden die in den "minor components" gebundenen Mengen der Hauptbestandteile von den Ausgangsmengen abgezogen. Die so erhaltenen Werte dienen zur erneuten Berechnung der Konzentration an "minor components" usw.

Das Verfahren wird abgebrochen, wenn die größte Änderung der Konzentration eines Hauptbestandteils kleiner als 0,01 ppm ist. Für die Berechnung der He-CO/CO₂-Atmosphäre und bei Ausfällung von festem Kohlenstoff müssen, um Konvergenz zu erreichen, andere Hauptbestandteile gewählt werden.

Im folgenden sind die wichtigsten Ergebnisse dargestellt:

Beschränkt man die Betrachtung auf Gaskomponenten, die im untersuchten Temperaturbereich mit Partialdrucken größer 10^{-10} bar vorliegen, so reduziert sich deren Anzahl auf H₂, H₂O, CO und N₂. Stickstoff bildet zwar im Prinzip eine ganze Reihe von Oxiden und Hydriden, deren Anteil ist aber so gering, daß der N₂-Gehalt als konstant betrachtet werden kann.

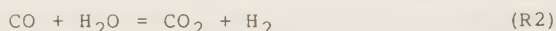
In He-H₂/H₂O findet kein nennenswerter Reaktionsumsatz im Gas statt. Der geringe Sauerstoffpartialdruck kann keine Veränderung des H₂O-Gehaltes hervorrufen.

Die thermische Instabilität von CH₄ in He-H₂/CH₄(/H₂O) führt zu einer nahezu vollständigen Zersetzung des Methans (Restgehalt 10^{-16} bar bei 1000 °C). Diese erfolgt gemäß der Reaktionsgleichung (R1).



Entsprechend erhöht sich der H_2 - und CO -Gehalt. Ein kleiner Teil (ca. 0,2 ppm) des CO reagiert mit H_2O zu CO_2 , da ja der dem H_2/H_2O -Verhältnis entsprechende Sauerstoffpartialdruck auch vom CO/CO_2 -Gleichgewicht geliefert werden muß.

Im $He-CO/CO_2(/H_2O)$ - Gemisch wird der Gleichgewichtszustand durch die Wassergasreaktion



eingestellt. Durch den Umsatz von ca. 7 ppm CO zu CO_2 wird gleichzeitig der H_2O -Gehalt erniedrigt und H_2 gebildet, so daß die beiden Druckverhältnisse CO_2/CO und H_2O/H_2 eine identische Sauerstoffaktivität einstellen.

HHT-Helium ohne CH_4 erfüllt bereits in seiner Ausgangszusammensetzung annähernd das Wassergasgleichgewicht, so daß nur ein sehr geringer temperaturabhängiger Reaktionsumsatz stattfinden muß (Konzentrationsänderungen kleiner 0.5 ppm).

HHT-Testgas dagegen ist aufgrund seines CH_4 -Gehaltes vom Gleichgewicht weit entfernt. Methan wird wiederum nahezu vollständig zersetzt, wodurch der H_2O - und CO_2 -Gehalt sinkt. Der relative Anteil von CO_2 bzw. H_2O an der CH_4 -Umsetzung wird durch das Wassergasgleichgewicht festgelegt.

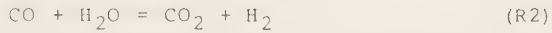
Berechnungen zum HHT-Testgas bei Vorliegen geringerer H_2O -Mengen (5 ppm, 1,5 ppm) führen auf Gleichgewichtszusammensetzungen niedrigerer CO_2 -Konzentration.

Anschaulich heißt das:

Durch H_2O und CO_2 wird zunächst CH_4 aufgebraucht.



Die Reste an H_2O und CO_2 setzen sich anschließend gemäß der Wassergasreaktion ins Gleichgewicht.



Wird dem Gas z.B. durch Oxidation Sauerstoff entzogen, so daß keine vollständige CH_4 -Umsetzung durch Reaktion (R1) oder (R3) möglich ist, erfolgt eine Kohlenstoffausscheidung gekoppelt mit einem drastischen Abfall in der Sauerstoffaktivität. Dies ist in Abb.49 dargestellt. Der O-Anteil von $60 \cdot 10^{-6}$ liegt mit $55 \cdot 10^{-6}$ in Form von CO und mit $5 \cdot 10^{-6}$ in Form von H_2O oder CO_2 vor. Der Methangehalt wurde zu 5 ppm angenommen.

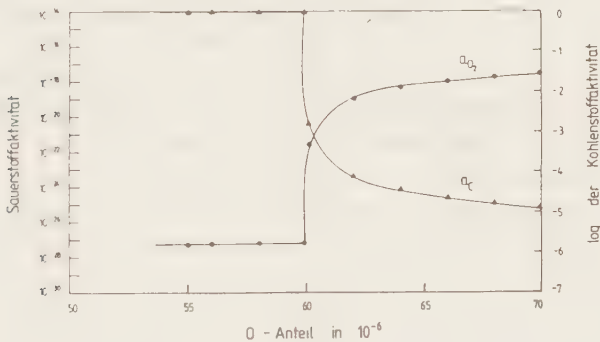


Abb.49: Einfluß des O-Anteils auf die Kohlenstoff- und Sauerstoffgleichgewichtsaktivität von HHT-He bei 1000 °C

Abb.50 und Abb.51 zeigen die Abhängigkeit der Sauerstoff- und Kohlenstoffaktivität von der Temperatur bei eingestelltem Gasphasengleichgewicht.

Trotz der Breite der Aktivitätsbereiche sollte keine grundlegende Stabilitätsänderung von Metallverbindungen auftreten, wie ein Vergleich mit den thermodynamischen Berechnungen in Kap. 3.2 und Kap. 4.1 verdeutlicht.

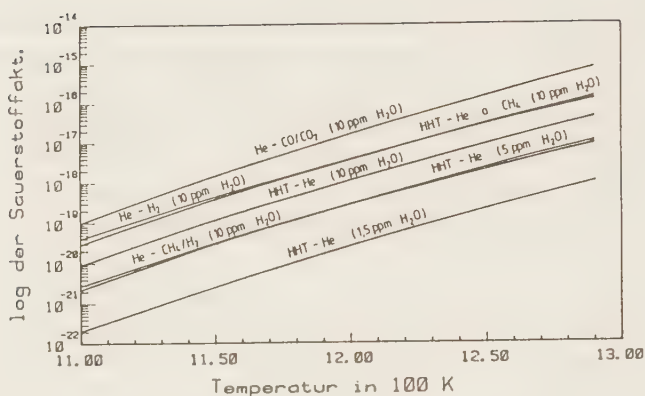


Abb.50: Gleichgewichtswerte der Sauerstoffaktivität für verschiedene He-Atmosphären als Funktion der Temperatur

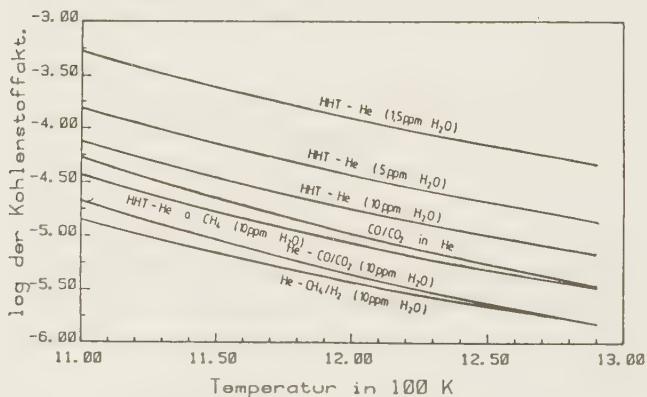


Abb.51: Gleichgewichtswerte der Kohlenstoffaktivität für verschiedene He-Atmosphären als Funktion der Temperatur

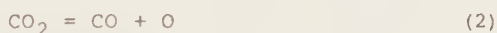
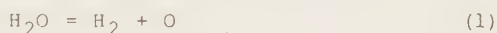
5.1.2.2 Gasphasenteilgleichgewichte

Die Einstellung von Gasgleichgewichten erfolgt auch in nicht verdünnten Gasen bis 1300 K durch homogene Gasreaktionen nur sehr langsam. Erst die katalytische Wirkung von Festkörper-

oberflächen führt zu einer Beschleunigung. In strömenden Gasen kann der Gleichgewichtszustand nicht vorausgesetzt werden, da die Reaktionszeit begrenzt ist. Im Extremfall erfolgt keine Konzentrationsänderung.

Die wirksame Sauerstoff- und Kohlenstoffaktivität an der Oberfläche eines inerten Festkörpers ist annähernd durch das Teilgleichgewicht mit der schnellsten Kinetik bestimmt.

Die wesentlichen sauerstoffliefernden Komponenten im HHT-Testgas sind CO_2 und H_2O . Die Einstellung der Sauerstoffaktivität kann somit über die Teilgleichgewichte



erfolgen. Die sich daraus ergebenden Werte als Funktion der Temperatur sind in in Abb.52 dargestellt. Die Kurven 3 und 4 geben das Ergebnis der Gleichgewichtsberechnung mit (4) und ohne (3) festen Kohlenstoff wieder.

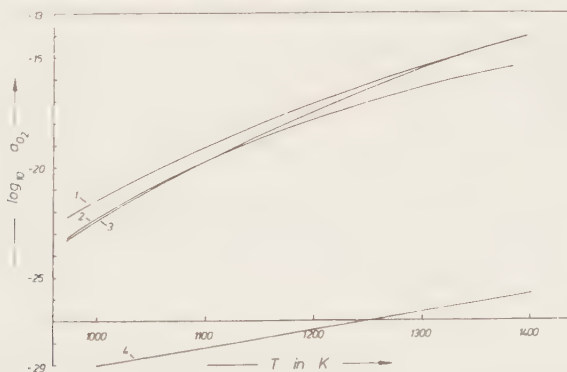
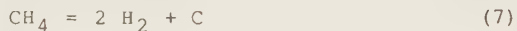
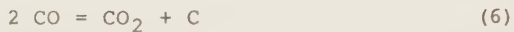
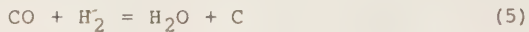


Abb.52: Die unter verschiedenen Annahmen berechnete Sauerstoffaktivität von HHT-He in Abhängigkeit von der Temperatur

Der Unterschied in der Sauerstoffaktivität bei Voraussetzung eines Teil- oder Gesamtgleichgewichtes ist gering, solange kein Graphit vorliegt.

Als wesentliche kohlenstoffliefernde Reaktionen kommen in Betracht:



Auf die Berücksichtigung anderer Reaktionen wird verzichtet, da diese nur Linearkombinationen der obigen sind.

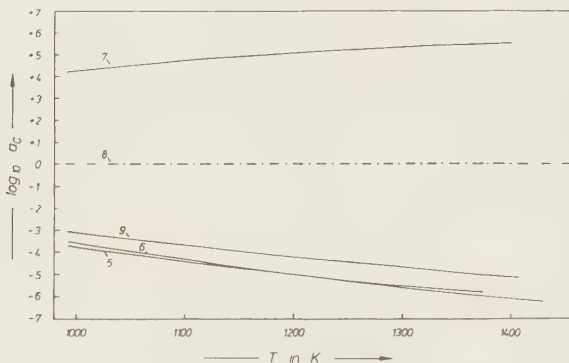


Abb.53: Die Kohlenstoffaktivität als Funktion der Temperatur für HHT-Helium

Eine Auftragung der Kohlenstoffaktivität in Abhängigkeit von der Temperatur zeigt Abb.53. Gleichgewicht mit festem Kohlenstoff liefert per Definition Gerade 8. Zum Vergleich ist das Ergebnis der Gleichgewichtsberechnung als Kurve 9 eingezeichnet.

Somit ergeben sich auch hier unabhängig vom Zustand der Gasphase vergleichbare Werte für die Kohlenstoffaktivität. Die wichtige Ausnahme stellt Kurve 7 dar. Der vorliegende Methan-gehalt verursacht ein extrem hohes Kohlenstoffpotential.

5.1.2.3 Abschätzung der Strömungsverhältnisse

Die Messung von Gaskomponentenabreicherungen^{*} sollte Aufschluß über den für eine Reaktion geschwindigkeitsbestimmenden Teilschritt geben. Neben Diffusionsvorgängen im Festkörper und Phasengrenzreaktionen an der Oberfläche muß aufgrund der starken Verdünnung auch der Antransport im Gas in Betracht gezogen werden. Das Erstellen von Zeitgesetzen unter der Voraussetzung eines vorgegebenen langsamsten Teilschrittes ist für die richtige Interpretation der Meßergebnisse notwendig. Dazu muß zunächst abgeschätzt werden, welchen Strömungsgesetzen das Gas unter den vorliegenden experimentellen Gegebenheiten gehorcht.

Eine bekannte Kenngröße zur Charakterisierung von Flüssigkeits- und Gasströmungen ist die Reynold'sche Zahl Re . Diese wird über folgende Gleichung definiert [14].

$$Re = \rho v l / \eta \quad (5.1)$$

Dabei ist ρ die Dichte, v die mittlere Geschwindigkeit und η der Viskositätskoeffizient des strömenden Mediums. l ist eine für die Abmessungen des Strömungskanales charakteristische Länge, die sich für verschiedene Anordnungen nicht allgemein angeben läßt. Bei der Strömung durch ein Rohr ist l dem Durchmesser gleichzusetzen.

Da Helium als Edelgas die Zustandsgleichung des idealen Gases sehr gut erfüllt - erst recht bei den hier betrachteten hohen Temperaturen - gilt für die Dichte ρ :

$$\rho = p M_{He} / RT \quad (5.2)$$

M_{He} ist das Molekulargewicht von Helium.

Die im Reaktorhelium enthaltenen Verunreinigungs-komponenten besitzen eine so geringe Gesamtkonzentration, daß das Moleku-

* Eine Konzentrationserhöhung kann formal als negative Abreicherung aufgefaßt werden.

largewicht der Gasmischung gleich dem des reinen Heliums gesetzt werden kann.

Die Viskosität η eines Gasgemisches kann über verschiedene Näherungsformeln (siehe /115/) aus der Viskosität der Reingase berechnet werden. Die Gewichtung erfolgt aber bei allen Gleichungen mit Hilfe der Molenbrüche der Gasbestandteile, so daß hier ebenfalls direkt der Viskositätswert von He benutzt werden kann. Dieser liegt in tabellierter Form (z.B. in /116/) vor. Während η_{im} hier betrachteten Druckbereich als druckunabhängig angenommen werden kann, muß zur Interpolation der Tabellenwerte ein mathematischer Zusammenhang mit der Temperatur vorgegeben werden. In Erweiterung zur kinetischen Gastheorie, wo eine $T^{1/2}$ -Beziehung abgeleitet werden kann, geben die Lehrbücher der physikalischen Chemie verschiedene Ansätze an (z.B. /117/). Die beste Beschreibung der Tabellenwerte erzielt eine einfache mathematische Beziehung der Form

$$\eta = \eta_0 (T/T_0)^m \quad (5.3)$$

η_0 ist die Viskosität bei 0 °C ($=T_0$).

Aus der doppeltlogarithmischen Auftragung Abb.54 ermittelt sich mit Hilfe einer Geradenanpassung nach der Methode des kleinsten Fehlerquadrates ein Wert für m von 0.674.

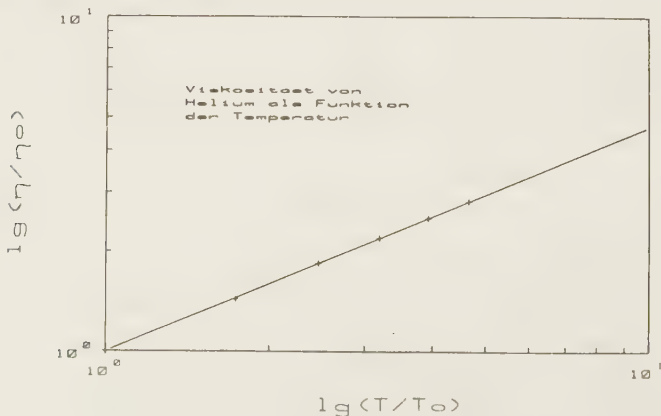


Abb.54: Temperaturabhängigkeit der Viskosität von Helium

Die mittlere Strömungsgeschwindigkeit v im Rohr ergibt sich aus der bei T_n und p_n gemessenen Durchflußmenge und dem Rohrquerschnitt.

Somit kann gemäß Beziehung (5.1) die Reynold'sche Zahl Re berechnet werden. Legt man die experimentellen Bedingungen zugrunde, ergibt sich ein Wert kleiner 1.

Der Übergang von laminarer zu turbulenter Strömung in einem durchflossenen Rohr erfolgt bei Überschreiten der kritischen Zahl $Re_{krit.} = 2320$. Die im Vergleich dazu sehr geringen Werte von Re der Gasströmung in den benutzten Apparaturen lassen die Feststellung zu, daß immer laminare Strömungsverhältnisse eingestellt sind. Auch Abweichungen von den Voraussetzungen, z.B. durch die vom Probenhalter hervorgerufenene Querschnittsverengung, sollten diese Aussage nicht beeinträchtigen.

Die Kenntnis des Strömungszustandes gestattet nun eine Berechnung des maximalen Transportstromes von und zur Probenoberfläche. Die Probe wird dazu als eine ebene Platte betrachtet, welche parallel zur Strömungsrichtung im Gas angeordnet ist. Diese Vereinfachung erscheint aufgrund der benutzten Probengeometrie zulässig.

Man unterscheidet zwischen molekularem, turbulentem und konvektivem Transport. Der molekulare Transport beruht auf der Bewegung einzelner Moleküle, der turbulente auf der von Molekülhaufen (Turbulenzballen) und beschränkt sich ausschließlich auf strömende Medien.

In durchströmten Versuchsapparaturen liegt ein erzwungener konvektiver Transport vor. Die Temperatur und die Gasdichte in der Umgebung der Probe werden als konstant betrachtet.

Unter diesen Voraussetzungen kann das Modell der adhären- den Strömungsgrenzschicht zur Berechnung des Stofftransportes benutzt werden. Wie in /118/ dargelegt, nimmt die Dicke $d(x)$ dieser Schicht mit dem Abstand x von der Anströmkan- te zu. Auch bei laminarer Strömung bildet sich für x größer $x_{krit.}$ eine turbulente Grenzschicht. Die Größe $x_{krit.}$ läßt sich aus folgen- der Beziehung abschätzen.

$$Re_{krit} = v \cdot x_{krit} \cdot \rho / \eta = 5 \cdot 10^5 \quad (5.4)$$

Dabei ist v die Geschwindigkeit außerhalb der Strömungsgrenzschicht.

Für eine konservative Abschätzung von x_{krit} wird v dem doppelten Wert der mittleren Geschwindigkeit gleichgesetzt, was nach dem Hagen-Poiseuille'schen Gesetz der maximalen Geschwindigkeit in der Rohrmitte entspricht. Einsetzen von Gl.(5.2) und (5.3) in Gl.(5.4) zeigt, daß keine turbulente Grenzschicht berücksichtigt werden muß, da x_{krit} größer als die Probenlänge ist.

Der molekulare Stofftransport einer Komponente A in einem Trägergas B durch Diffusion kann allgemein durch die Gleichung (5.5) für die molare Flußdichte J_A beschrieben werden.

$$j_A = - (D_A/RT) (p/(p-p_A)) dp_A/dy + j_B p_A/(p-p_A) \quad (5.5)$$

Für den Spezialfall des verunreinigten Heliums gilt $j_B (=j_{He}) = 0$ und $p-p_A = p$, so daß sich Gl(5.5) zu dem bekannten Fick'schen Gesetz der äquimolaren Diffusion vereinfachen läßt.

$$j_A = - (D_A/RT) dp_A/dy \quad (5.6)$$

Obwohl diese Betrachtung nur unter Berücksichtigung **einer** Komponente in He durchgeführt wurde, läßt sich allgemein zeigen, daß bei der Behandlung stark verdünnter Gase stets mit Gl(5.6) gerechnet werden darf. D_A ist dann der Diffusionskoeffizient von A im **Gasgemisch**.

Nach Nernst kann zur Vereinfachung eine lineare Konzentrationsänderung der Komponente A von $p_{A,S}$ an der Metalloberfläche bis $p_{A,O}$ in der Gasphase bei $y > d$ angenommen werden.

$$j_A(x) = (D_A/RT) (p_{A,S} - p_{A,O})/d(x) \quad (5.7)$$

Diese Beziehung ist gleichbedeutend mit

$$j_A(x) = (\beta_x/RT) (p_{A,S} - p_{A,O}) \quad (5.8)$$

β_x bezeichnet den ortsabhängigen Massenübertragungskoeffi-

zient. Dieser kann bei der hier betrachteten laminaren Strömung über einer ebenen Platte aus den Beziehungen zwischen der Sherwoodzahl Sh_x , der Reynoldzahl Re_x und der Schmidzahl Sc (siehe dazu /118/) berechnet werden.

$$\beta_x = 0,332 D_A^{2/3} v^{1/2} \rho^{1/6} / (\eta^{1/6} x^{1/2}) \quad (5.9)$$

Damit wird ersichtlich, daß bei geschwindigkeitsbestimmender Diffusion durch eine laminare Strömungsgrenzschicht die molare Flußdichte und damit der Reaktionsumsatz proportional zur Wurzel aus der Gasgeschwindigkeit ist.

Nach dem anschaulichen Modell der Nernst'schen Grenzschicht ergibt sich aus Gl(5.7), (5.8) und (5.9):

$$d(x) = 3,01 D_A^{1/3} x^{-1/2} \eta^{1/6} \rho^{-1/6} v^{-1/2} \quad (5.10)$$

Die Grenzschichtdicke $d(x)$ kann unter Zugrundelage der experimentellen Bedingungen errechnet werden. Dazu müssen allerdings die Diffusionskoeffizienten der Gaskomponenten in der Gas-mischung bekannt sein.

Die Berechnung von Interdiffusionskoeffizienten in Gasmischungen mit mehr als zwei Komponenten erfordert wegen der Wechselwirkung der Gasbestandteile einen sehr hohen Rechenaufwand /119/. Im Falle des nur mit geringem Anteil verunreinigten Heliums ist aber folgende Vereinfachung zulässig: Die Diffusion einer Komponente im Reaktorhelium wird durch das Trägergas bestimmt und nicht durch die zusätzlich vorhandenen Gasbestandteile beeinflusst.

Damit sind die Zahlenwerte der Diffusionskoeffizienten in der Gasmischung mit denen in reinem Helium identisch. Das Problem der Berechnung vereinfacht sich auf die Interdiffusion in einem binären Gasgemisch.

Die molekulare Theorie zur Diffusion führt nach Hirschfelder /119/ auf den Ausdruck:

$$D_A = 0,002628 \sqrt{T^3 (M_{GA} + M_{GHe}) / (2 M_{GA} M_{GHe})} / P \sigma_{AHe}^2 \Omega_{AHe} \quad (5.11)$$

σ_{AHe} ist ein Parameter der molekularen potentiellen Energie, die für die Wechselwirkung verantwortlich ist.

Ω_{AHe} ist ein unter anderem von der Temperatur abhängiges Integral, dessen numerische Lösung in Tabellenform vorliegt.

Für den Verlauf der potentiellen Energie wird für die weitere Berechnung der Ansatz von Lennard und Jones benutzt, da dieser in Hinblick auf die Temperaturabhängigkeit von D_A eine sehr gute Näherung darstellt.

$$\phi(r) = 4 \epsilon \left(\left(\sigma/r \right)^{12} - \left(\sigma/r \right)^6 \right) \quad (5.12)$$

$\phi(r)$ ist die potentielle Energie eines isolierten Molekül-paares im Abstand r der beiden Moleküle, σ der Stoßquerschnitt und ϵ das Energieminimum. Die Lennard-Jones-Parameter σ und ϵ können durch halbempirische Beziehungen aus experimentellen Daten ermittelt werden. Tab.7 gibt die Werte für die hier interessierenden Gase wieder.

Tab.7: Lennard-Jones-Parameter

Gas	r/k (K)	σ (nm)
He	10.22	0.2556
H ₂	38.0	0.2915
CH ₄	144.	0.3796
N ₂	79.8	0.3749
CO	213.	0.3897
CO ₂	213.	0.3897

Empirische Kombinationsgesetze (siehe /119/) erlauben eine Berechnung von ϵ_{AHe} und σ_{AHe} und somit die Ermittlung der Interdiffusionskoeffizienten.

Tab.8 zeigt das Ergebnis der Berechnung.

Tab.8: Die Interdiffusionskoeffizienten der Heliumverunreinigungen bei verschiedenen Temperaturen in $10^{-4} \text{ m}^2/\text{s}$

Gaskomp.	1123 K	1173 K	1223 K	1273 K
H ₂	14,3	15,4	16,5	17,6
CH ₄	6,19	6,65	7,12	7,61
N ₂	6,31	6,76	7,24	7,74
CO	6,32	6,77	7,29	7,79
CO ₂	5,42	5,78	6,24	6,68
H ₂ O*	8,36	9,01	9,66	10,4

* Die Berechnung des Wertes für Wasser erfolgte unter Berücksichtigung des polaren Charakters dieser Gaskomponente. Hirschfelder /119/ gibt dazu geänderte Kombinationsgesetze an.

Die Kenntnis der Diffusionskoeffizienten erlaubt eine Berechnung der Grenzschichtdicke $d(x)$ als Funktion des Abstandes von der Anströmkannte mit Gl.(5.10). Es zeigt sich, daß die Dicke der adhärierenden Grenzschicht spätestens für x größer 0,3 mm die Dimensionen des Probenrohres erreicht. Dieses Ergebnis

ist von großer Wichtigkeit für die Möglichkeit gasanalytischer Messungen. Eine ausreichend schnelle Reaktionsgeschwindigkeit führt zu einer Gaskomponentenabreicherung nicht nur in einem oberflächennahen Teilbereich, der die mittlere Konzentration nur gering beeinflusst, sondern im gesamten Probenraum über nahezu der ganzen Probenlänge. Die Begrenzung von d durch den Radius des Probenrohres verhindert zudem eine starke Verminderung des Stofftransportes durch Diffusion im Gas, so daß die Kinetik langsamer Oberflächenreaktionen bestimmt werden kann. In Abb.55 ist schematisch der Verlauf des Reaktionsumsatzes einer gasumströmten Probe als Funktion der Strömungsgeschwindigkeit dargestellt. Bei geschwindigkeitsbestimmender Gasdiffusion sollte ein parabolischer Zusammenhang zwischen diesen beiden Größen erfüllt sein, bis die Oberflächenreaktion keine weitere Steigerung zuläßt. Die im Labor vorliegenden Verhältnisse entsprechen der linken unteren Ecke des Diagramms.

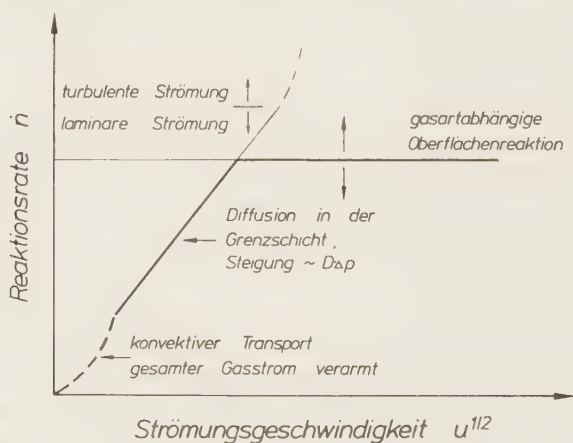


Abb.55: Die Abhängigkeit des Reaktionsumsatzes von der Strömungsgeschwindigkeit nach /29/

Es sei hier ausdrücklich darauf hingewiesen, daß somit die im Hochtemperaturreaktor vorliegenden Bedingungen nicht simuliert werden, da dort infolge der hohen Gasumlaufgeschwindigkeit eine wesentlich dünnere Grenzschicht erwartet werden muß. Die

Gasabreicherung in Thermowaage und Glühapparatur führt zu Konzentrationsänderungen entlang der Probenoberfläche, die für den HTR nicht repräsentativ sind. Ist die Reaktionskinetik allerdings unabhängig vom Transport in der Gasphase, was z.B. bei Vorliegen einer Oxidschicht eintreten sollte, liegen weitgehend identische Verhältnisse vor.

5.2 Ergebnisse und Interpretation

5.2.1 Messung der Sauerstoffaktivität der Gasphase

Erste Hinweise auf die in verunreinigten Heliumatmosphären vorliegenden Verhältnisse liefert die Bestimmung der Sauerstoffaktivität mit Hilfe einer ZrO_2 -Zelle. Die Verwendung eines hochohmigen Differenzverstärkers erlaubt durch die nahezu stromlose Messung die reproduzierbare Ermittlung von $p(\text{O}_2)$ trotz des geringen möglichen Reaktionsumsatzes.

Abb.56 zeigt die Abhängigkeit des Sauerstoffdruckes von der Dauer der Gasspülung mit $\text{He-H}_2(1/\text{H}_2\text{O})$ gemessen in der UHV-dichten Thermowaage. Zum Zeitpunkt $t=0$ beginnt der Gaseinlaß in den – im Gegensatz zu den Thermogravimetrieversuchen – nicht evakuierten Rezipienten.

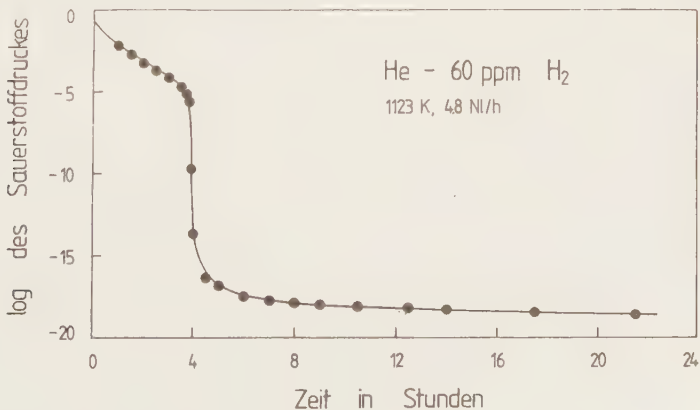


Abb.56: Verlauf von $p(\text{O}_2)$ mit der Spüldauer

Ausgehend vom Luftwert sinkt der Sauerstoffpartialdruck durch die Verdünnung mit Helium. Nachdem eine Größe von etwa 10 ppm erreicht worden ist, führt die Reaktion mit H_2 zu einer starken Aktivitätserniedrigung, gefolgt von einer asymptotischen Annäherung an den Gleichgewichtswert. Dieser wird durch das H_2/H_2O -Verhältnis des Gases bestimmt und entspricht den Erwartungen. Der Verlauf ähnelt den in der Chemie bekannten Titrationskurven. Er läßt die Schlußfolgerung zu, daß zumindest an dem als Ableitungsdraht benutzten Platin das Gleichgewicht zwischen H_2 und H_2O eingestellt ist. Identische Kurven ergeben sich für alle verwendeten verdünnten Gase, die H_2 und H_2O enthalten.

In $He-CO-CO_2$ lag der asymptotische Grenzwert zunächst um einige Größenordnungen höher als berechnet. Dies kann auf die nicht vollständig stromlose Meßmethode zurückgeführt werden, was einen Transport von Sauerstoff aus der Luft (=Referenzgas) in Form von Anionen durch ZrO_2 an die Grenzfläche zum He zur Folge hat. Wird der dort vorliegende Sauerstoff nicht ausreichend schnell abgebaut, täuscht die gemessene EMK zu hohe Aktivitätswerte vor. Durch Verwendung kleinerer Pt-Kontaktflächen an der Phasengrenze ZrO_2/He konnte der Effekt beseitigt werden. Die Einstellung des dem CO/CO_2 -Gleichgewicht entsprechenden Sauerstoffpartialdrucks erfolgt kinetisch stärker gehemmt.

5.2.2 Das Verhalten an Platin

Vergleichsversuche mit leerem Ofen, d.h. nur das Ofeninnenrohr und der Probenhalter befinden sich auf Temperatur und stehen mit dem Reaktionsgas in Kontakt, zeigen keine Veränderungen in der Gaszusammensetzung. Probenrezipient und Halter beeinflussen die Ergebnisse der Messungen nicht. Weder die Reaktionen an nichtmetallischen Oberflächen noch die homogenen Gasreaktionen sind in der Lage, das Bestreben, den Gleichgewichtszustand einzustellen, zu befriedigen.

Platin wird häufig als Festkörperkatalysator benutzt. Es ist chemisch inert und entzieht somit dem Gas keine Bestandteile,

wodurch es für die Überprüfung der Frage geeignet ist, ob das Gas seine Zusammensetzung in Richtung Gleichgewichtszustand ändert, oder ob wegen der geringen Konzentrationen keine Reaktionen ablaufen können, so daß ein nichtgekoppeltes Reaktionsgeschehen zu erwarten ist.

Der experimentelle Aufwand solcher Messungen kann als sehr hoch bezeichnet werden, da bereits minimale Verunreinigungen zu einer völligen Meßwertverfälschung führen. Im Gegensatz zu massiven Gasen ist der Reaktionsumsatz so niedrig, daß z.B. geringste Mengen von Kohlenstoff auf dem Probenhalter, welche in üblichen Gasen in kurzer Zeit wegreaagieren würden, das Reaktionsgeschehen sehr nachhaltig beeinflussen. Dies sei an einem Zählenbeispiel verdeutlicht: Wenn 5 ppm H_2O ständig zum Entfernen von C verbraucht werden, so kann bei 4,8 Nl/h (UHV-dichte Thermowaage) nur 1,2 mg in 100 h abgebaut werden.

Damit wird einsichtig, daß apparativ bedingte Effekte auftreten **müssen**. Eine Abgrenzung zu interpretationswürdigen Ergebnissen kann nur durch häufige Wiederholung von Versuchen und die sich daraus ergebende Vertrautheit mit dem Verhalten der Apparatur erfolgen.

Der geringe Reaktionsumsatz führt aber gleichzeitig zu einem innerhalb mehrerer hundert Stunden zeitunabhängigen Reaktionsgeschehen.

Als die einfachste der verunreinigten Heliumatmosphären kann das $He-H_2/(H_2O)$ - Gasgemisch bezeichnet werden. Wie aus der Betrachtung des Gleichgewichtszustandes und den ZrO_2 -Messungen zu erwarten ist, erfolgt an Pt keine Zusammensetzungsänderung.

Die erste beobachtbare Reaktion ergibt sich in $He-H_2/CH_4$. In Abb.57 ist der CH_4 -Gehalt als Funktion der Zeit für den Aufheizvorgang wiedergegeben. $t=0$ steht für den Zeitpunkt des Einschaltens des Ofens. Die Meßpunkte gehen, unterscheidbar durch die Symbolgröße, aus zwei getrennten Versuchen hervor. Die Reproduzierbarkeit wird dadurch verdeutlicht.

Mit zunehmender Temperatur erfolgt ein stärker werdender CH_4 -

Zerfall an Pt gemäß der Reaktionsgleichung:

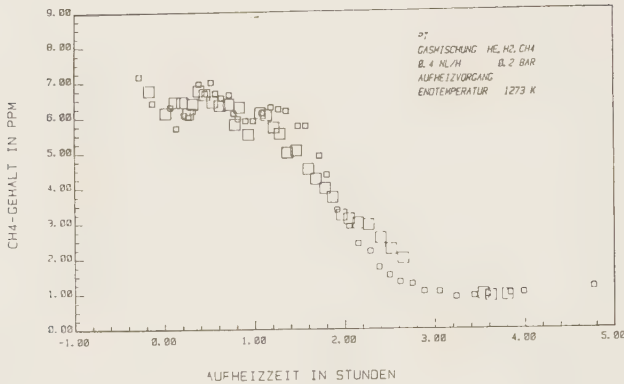
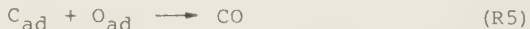


Abb.57: Abnahme des CH₄-Gehaltes mit zunehmender Temperatur

Die Variation der Durchflußmenge bei verschiedenen Temperaturen erlaubt eine Bestimmung der Geschwindigkeitskonstanten für diese Reaktion (R4). Eine zusammenfassende Darstellung folgt in Kap.5.3 .

Der durch (R4) freigesetzte Kohlenstoff reagiert vollständig zu CO weiter.



Die gemessene CO-Zunahme ist mit der CH₄ Abnahme identisch. O_{ad} kann in dieser Atmosphäre nur durch H₂O geliefert werden. Eine **quantitative** Analyse der H₂O-Konzentrationsänderung ist allerdings nicht möglich, da der Wassergehalt des Gases apparativ bedingt ist und zwischen Ofenausgang und Gasanalyseneingang eine Veränderung durch De- oder Adsorption in der Zuleitung erfährt.

Reaktionen (R4) und (R5) spiegeln das Bestreben des He-H₂/CH₄-Gasgemisches wieder, ein Minimum der Gibb'schen freien Enthalpie zu erreichen. CH₄ ist, wie aus den Gleichgewichtsberechnungen

nungen Kap. 5.1.2.1 hervorgeht, so instabil, daß es nahezu vollständig zerfallen sollte. Der temperaturabhängige Restgehalt wird deshalb nicht durch eine stattfindende Rückreaktion stabilisiert, sondern ist vielmehr eine Folge der langsamen Kinetik von Reaktion (R4).

In He-CO/CO₂ sollte, falls ein Gasphasengleichgewicht angestrebt wird, durch die Wassergasreaktion eine starke Erhöhung des CO₂-Gehaltes gemäß (R2) zu finden sein.



Die Messung zeigt, daß zumindest an Pt Reaktion (R2) nicht in erkennbarem Umfang abläuft. Auch die Variation von Temperatur und Durchflußmenge liefert ebensowenig eine CO₂- und H₂-Bildung, wie eine CO-Abreicherung.

Gleichung (R2) ist - zumindest von links nach rechts - kinetisch stark gehemmt, was auch durch die Sauerstoffpartialdruckmessung (Kap. 5.2.1) bestätigt wird.

Der Unterschied zwischen HHT-He ohne CH₄ und He-CO/CO₂ ist der H₂-Gehalt von 50 ppm, der im HHT-He ohne CH₄ zusätzlich vorliegt. Dieses Gas entspricht damit in seiner Sollzusammensetzung bereits annähernd dem Gleichgewichtszustand (Kap. 5.1.2.1). Starke Konzentrationsänderungen sind deshalb bei Pt-Glühungen nicht zu erwarten.

Tatsächlich zeigen sich keine Reaktionen, die zu meßbaren Umsetzungen von Gasbestandteilen führen. Ob dies allerdings durch die geringe Distanz zum Gleichgewichtszustand begründet werden kann, ist zweifelhaft. Ebenso könnte angenommen werden, daß durch eine "eingefrorene" Wassergasreaktion (R2) kein Reaktionsumsatz stattfinden kann.

Eine Antwort gibt das Verhalten von HHT-Testgas an Pt.

Wie in He-H₂/CH₄ zerfällt Methan gemäß (R4) mit einer temperaturabhängigen Geschwindigkeit. Der durch (R4) gebildete Kohlenstoff führt zu einer CO-Anreicherung gemäß Reaktion (R5).

Nicht ausschließlich H_2O sondern auch CO_2 liefern den dazu notwendigen Sauerstoff. Bei hohen Temperaturen, wo der CH_4 -Zerfall nahezu vollständig erfolgt, stimmen die gemessenen Konzentrationswerte mit den unter der Gleichgewichtsannahme berechneten sehr gut überein. CO_2 ist also eine wichtige sauerstoffliefernde Gaskomponente. Die Einstellung des Gasgleichgewichtes, die nach Zerfall von CH_4 im wesentlichen über (R2) abläuft, ist mit meßbarer Geschwindigkeit möglich, wenn sie mit einem Zerfall von CO_2 erfolgen kann. Die Bildung von CO_2 aus CO und O_{ad} und damit die Gleichgewichtseinstellung nach Gl.(R2) von links nach rechts ist gehemmt, oder besser, so langsam, daß sie im strömenden Gas keine beobachtbare Konzentrationsänderung hervorruft.

5.2.3 Reaktionen an Cr_2O_3

Die Korrosionsbeständigkeit vieler Hochtemperaturlegierungen ist in der Bildung und dem langsamen Wachstum einer Cr_2O_3 -Deckschicht begründet. In auf- und entkohlender Atmosphäre verhindert diese zudem den Ablauf von Kohlungsreaktionen. Die Stabilität von Cr_2O_3 im Reaktorhelium ist für den Einsatz Cr_2O_3 -deckschichtbildender Legierungen in dieser Umgebung von ausschlaggebender Bedeutung.

Das Stabilitätsdiagramm von Cr (Abb.47) verdeutlicht den großen Existenzbereich dieser Verbindung. Bei höheren Sauerstoffaktivitäten ist die Umwandlung in Karbid selbst durch festen Kohlenstoff nicht möglich. Die Berechnung zur Abschätzung der Korrosionspotentiale $p(\text{O}_2)$ und a_{C} im Reaktorhelium zeigt, daß unter Gleichgewichtsbedingungen Cr_2O_3 thermodynamisch stabil ist, es sei denn das Gas läge im Gleichgewicht mit Graphit vor. Von allen betrachteten Teilgleichgewichten ist nur der CH_4 -Zerfall in der Lage die hohe, die Umwandlung ermöglichende Kohlenstoffaktivität hervorzurufen.

Eine Glühung von Cr_2O_3 in $\text{He-H}_2(\text{/H}_2\text{O})$ sollte zu keiner Veränderung führen, da das $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ -Verhältnis einer für die Existenz ausreichenden Sauerstoffaktivität entspricht. Sowohl die gas-

analytischen Messungen als auch die Nachuntersuchung des Oxides liefern keine Anzeichen für eine ablaufende Reaktion. Zwar ergibt sich während der ersten Zeitspanne nach dem Aufheizen der Probe eine verstärkte CO_2 - und H_2O -Freisetzung, diese kann aber dem in der Substanz laut Analyse vorhandenen CrO_3 zugeordnet werden, das sich mit H_2 bzw. mit Rest-CO zu Cr_2O_3 umwandelt.

Der Zerfall von CH_4 gemäß Gl.(R4) erfolgt an Cr_2O_3 mit wesentlich höherer Geschwindigkeit als an Pt. In Abb.58 ist die Restkonzentration von Methan als Funktion der Temperatur bei einer konstanten Durchflußmenge von 2,7 Nl/h für He- H_2 / CH_4 dargestellt. Der Zerfall ist bei Temperaturen oberhalb 850 °C so vollständig, daß kein CH_4 -Nachweis mehr möglich ist.

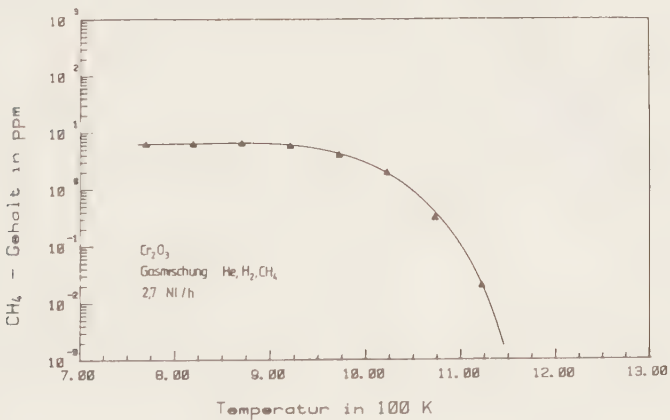


Abb.58: Der CH_4 -Restgehalt als Funktion der Temperatur

Der freigesetzte Kohlenstoff führt nicht zur Umwandlung von Oxid in Karbid. Reaktion (R5) kann quantitativ bestätigt werden. Die H_2 -Zunahme durch den H_2O -Verbrauch stimmt mit der Höhe der CH_4 -Abnahme überein. Cr_2O_3 beschleunigt den CH_4 -Zerfall, ohne dabei verbraucht zu werden, es stellt also einen Katalysator für diese Reaktion dar.

Die Zerfallsgeschwindigkeit wird nicht durch andere Gaskomponenten beeinflusst. Es zeigt sich sowohl in $\text{He-CH}_4/\text{H}_2$ als auch in HHT-He die gleiche Kinetik.

Berechnet man aus der Partialdruckänderung den Reaktionsumsatz in mol/s und trägt diesen doppeltlogarithmisch gegen die Strömungsgeschwindigkeit auf, erhält man Darstellung 59.

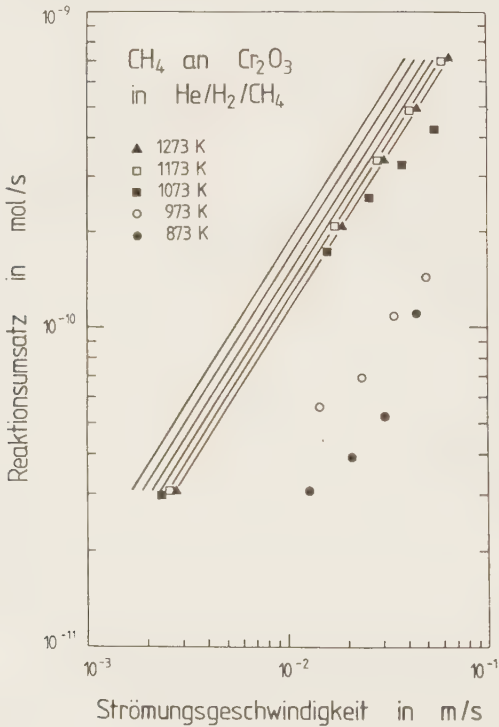


Abb.59: CH_4 -Umsatz bei verschiedenen Temperaturen als Funktion der Strömungsgeschwindigkeit

Durch verschiedene Symbole werden die unterschiedlichen Temperaturen gekennzeichnet. Die gepunkteten Linien entsprechen den maximalen Reaktionsumsätzen (vollständiger Zerfall). Die am weitesten rechts gezeichnete Linie ist der höchsten, die am weitesten links stehende der niedrigsten Temperatur zugeordnet.

Die Punkte der beiden höchsten Temperaturen liegen auf den zugehörigen Linien, d.h. der Zerfall ist so schnell, daß der

größtmögliche Reaktionsumsatz stattgefunden hat. Mit abnehmender Temperatur wird die Reaktionsgeschwindigkeit langsamer, eine immer stärker werdende Abweichung von der Maximalgeraden ist zu erkennen.

Die Gaskomponenten CO und CO₂ zeigen weder in He-CO/CO₂ noch in HHT-He ohne CH₄ eine Veränderung ihrer Konzentration. Dies ist für das zuletzt genannte Gas nicht verwunderlich, da die Gaszusammensetzung annähernd dem thermodynamischen Gleichgewicht entspricht. Die zur Einstellung des Gleichgewichtszustandes notwendige CO₂-Bildung nach der Wassergasreaktion (R2) läuft an Cr₂O₃ ebensowenig wie an Pt in erkennbarem Maß ab.

Im Gegensatz dazu erfolgt im HHT-He durch den CH₄-Zerfall und die nachfolgende Reaktion des so entstandenen Kohlenstoffs mit Sauerstoff zu CO (R4) nicht nur eine Verminderung des H₂O-Gehaltes, sondern ebenso ein CO₂-Verbrauch, der zu Komponentenkonzentrationen führt, die den Gleichgewichtszustand charakterisieren. Damit wird die durch Messungen an Pt gewonnene Beobachtung bestätigt, daß im strömenden Gas eine Gleichgewichtseinstellung nur erfolgen kann, wenn dazu keine Bildung von CO₂ notwendig ist.

5.2.4 Reaktionen an Chromkarbid

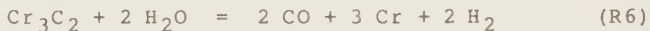
Anders als bei Platin und Cr₂O₃ sind für Cr₃C₂ und Chrom Reaktionen zu erwarten, die zu einer Umwandlung führen. Cr₃C₂ sollte - entsprechend den Abschätzungen zur Sauerstoff- und Kohlenstoffaktivität im HHT-He - zu Cr₂O₃ oxidiert werden. Nur für den Fall, daß das Gas im Gleichgewicht mit festem Kohlenstoff vorläge, wäre die Sauerstoffaktivität so niedrig, daß Cr₃C₂ die stabilere Chromverbindung sein würde. Dies beweisen die Ergebnisse der Gleichgewichtsberechnungen, verknüpft mit dem Chrom-Stabilitätsdiagramm (Abb.47).

Im Nichtgleichgewichtszustand kann nur der CH₄-Zerfall ein ausreichendes Kohlenstoffpotential produzieren, um die Cr₃C₂-Umwandlung zu verhindern.

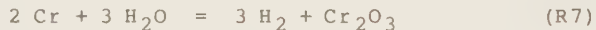
In He-H₂(/H₂O) findet man erwartungsgemäß eine Oxidation.

Eine quantitative Betrachtung der Reaktion ist nicht möglich,

da die Messung des H_2O -Gehaltes nicht mit ausreichender Genauigkeit durchgeführt werden kann. Die gasanalytischen Ergebnisse zeigen eine CO -Bildung, die unabhängig von der Durchflußmenge ist. Dies deutet auf die Reaktion (R6) hin, die so schnell abläuft, daß quasi alles vorhandene H_2O verbraucht wird.



Die weitere Oxidation von Cr zu Cr_2O_3 gemäß



erfolgt nur an einzelnen isolierten Stellen.

Bei der Nachuntersuchung der Proben findet man auf dem Probenträger einzeln vorliegende Körner, die vollständig zu Cr_2O_3 umgewandelt wurden. Im Kontakt mit Cr_3C_2 ist nur Chrom und kein Oxid nachweisbar.

Die Koexistenz von Oxid und Karbid scheint aufgrund der Reaktion (R8) nicht möglich.



Die Geschwindigkeit dieser Reaktion muß so groß sein, daß sie die Cr_2O_3 -Bildung nach (R7) überkompensiert.

Erst wenn eine vollständige Umwandlung von Cr_3C_2 in Chrom abgelaufen ist, kommt die Oxidationsreaktion (R7) zum Tragen. Ob es sich bei Gleichung (R8) um eine Festkörper/Festkörper-Reaktion handelt, oder ob einfach der H_2O -Gehalt durch die $\text{Cr}_3\text{C}_2/\text{Cr}$ -Umwandlung so stark reduziert wird, daß er kleiner als der zur Oxidation notwendige ist, kann nicht entschieden werden.

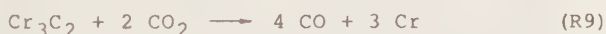
Die starke Instabilität von CH_4 bei hohen Temperaturen äußert sich in einem Zerfall selbst an Cr_3C_2 . Das dem CH_4/H_2 -Verhältnis zuzuordnende Kohlenstoffpotential ist so groß im Vergleich zur $\text{Cr}/\text{Cr}_3\text{C}_2$ -Gleichgewichtskohlenstoffaktivität, daß die Rückreaktion keine Rolle spielen kann. Der gemäß (R4)

freigesetzte Kohlenstoff wird auch hier vollständig in CO überführt (R5). Die Kinetik des CH_4 -Zerfalls an Cr_3C_2 ist ebenso wie an Cr_2O_3 unabhängig von zusätzlichen Gaskomponenten. Es ergeben sich somit in $\text{He-H}_2/\text{CH}_4$ und HHT-He im Rahmen der Meßgenauigkeit identische Geschwindigkeitskonstanten.

Aufgrund des mit dem CH_4 -Zerfall gekoppelten H_2O -Verbrauches ist die Karbidumwandlung in methanhaltigen Atmosphären schwächer ausgeprägt, was bereits optisch an der Probenoberfläche erkennbar ist.

Das Verhalten der Komponente CO_2 läßt sich für die sie enthaltenden Gasmischungen He-CO/CO_2 , HHT-He und HHT-He ohne CH_4 gleichzeitig beschreiben, da keine Unterschiede vorliegen.

Während sich CO_2 an Pt und Cr_2O_3 nur in CH_4 -haltigen Atmosphären insoweit umsetzt, als es eine Einstellung des Gleichgewichtes erfordert, wirkt es an Cr_3C_2 oxidierend.



Die Geschwindigkeit dieser Reaktion kann nicht angegeben werden, da sie auch bei den schnellsten noch realisierbaren Strömungsgeschwindigkeiten den CO_2 -Gehalt unter das Nachvermögen der Gasanalysenapparatur reduziert.

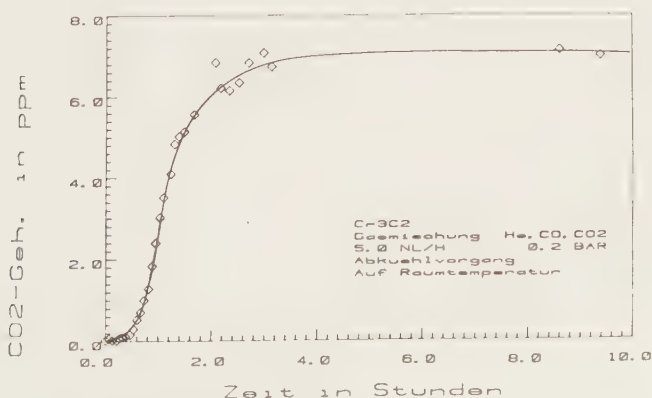


Abb. 60: Einschwingen in den Ausgangskonzentrationswert von CO_2 beim Abkühlen von Cr_3C_2

Abb.60 zeigt den Wiederanstieg der CO_2 -Konzentration auf den Ausgangswert der Gasmischung nach Abschalten des Ofens. Erst nach einer Abkühlzeit von einer Stunde (ca. 500 °C) wird eine Konzentration von 2 ppm erreicht.

Neben H_2O ist CO_2 eine wesentliche sauerstoffliefernde Gaskomponente. Die Oxidation des Cr_3C_2 erfolgt wie in He-H_2 ($/\text{H}_2\text{O}$) und $\text{He-H}_2/\text{CH}_4$ über das Zwischenprodukt Chrom. Nur einzeln vorliegende Teilchen, die vollständig in Cr umgewandelt worden sind, werden zu Cr_2O_3 weiteroxidiert.

Die Anwesenheit von CO_2 im Gas erhöht die Umwandlungsgeschwindigkeit erheblich. Ähnlich wie in $\text{He-H}_2/\text{CH}_4$ führt der CH_4 -Zerfall in HHT-He durch den Sauerstoffverbrauch für die CO-Bildung zu einer Erniedrigung der umgewandelten Menge.

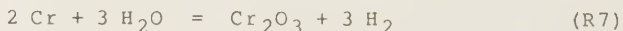
Das Reaktionsgeschehen im HHT-He läßt sich widerspruchsfrei aus den in den Teilatmosphären beobachteten Vorgängen zusammensetzen.

5.2.5 Verhalten an Chrom

Chrom ist das bezüglich der Hochtemperaturkorrosion im Reaktorhelium wichtigste Legierungselement. Es ist in der Lage, sowohl Karbide als auch Oxide zu bilden.

In HHT-Helium und den benutzten Teilatmosphären sollte den bisherigen Ergebnissen zufolge eine Cr_2O_3 -Bildung ablaufen. Einzig ein Nichtgleichgewichtszustand könnte über den CH_4 -Zerfall zum Überwiegen von Chromkarbid führen. Bei den bisher betrachteten Substanzen reagiert der dabei freigesetzte Kohlenstoff allerdings sofort zu CO weiter.

Relativ einfache Verhältnisse liegen in der He-H_2 ($/\text{H}_2\text{O}$)-Gasmischung vor. Da keine kohlenstoffliefernde Komponente vorhanden ist, kann nur eine Oxidation nach Gl.(R7) aufgrund des H_2O -Gehaltes ablaufen.



Dies kann auch tatsächlich beobachtet werden. Die Oxidation (R7) führt zu einer starken Verarmung des Gases an H_2O .

Abb.61 zeigt eine Probe, bestehend aus zwei Chromblättchen und Chrompulver, nach 100 h bei 1000 °C in dieser Atmosphäre. Durch die starke H₂O-Abreicherung wird nur der vordere Teil oxidiert, weiter hinten im Gasstrom bleibt die Oberfläche metallisch blank; es erfolgt eine thermische Ätzung ohne chemische Reaktion. Die Geschwindigkeit der Oxidation kann, auch wenn sie phasengrenzreaktionsbestimmt ablaufen würde, durch gasanalytische Messungen nicht ermittelt werden, da der gemessene H₂O-Gehalt nicht mit dem nach Überstreichen der Metalloberfläche im Gas vorliegenden Wert gleichgesetzt werden kann.

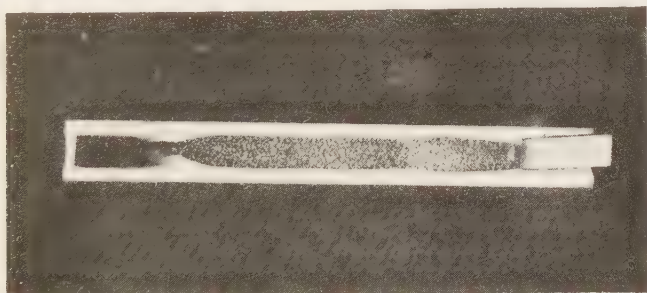


Abb.61: Chrom nach 100 h in He-H₂ bei 1000 °C,
Strömungsrichtung von links nach rechts

Im Gegensatz zu den Ergebnissen der Messungen an Pt, Cr₂O₃ und Cr₃C₂ hat an Chrom der CH₄-Zerfall keinen beobachtbaren Einfluß auf das gesamte Reaktionsgeschehen. Zwar kann in den CH₄-haltigen Gasphasen (HHT-He, HE-H₂/CH₄) eine Abreicherung von Methan registriert werden, diese tritt aber erst bei hohen Temperaturen (ab ca. 850 °C) erkennbar auf und führt nur zu einer geringfügigen Abnahme der CH₄-Konzentration. Die Abreicherung von H₂O und CO₂ und der damit verbundene geringere Umfang der Oxidationsreaktion infolge einer CO-Bildung aus dem freigesetzten Kohlenstoff ist deshalb an Chrom als zweitrangig zu betrachten.

Die drei Atmosphären, welche CO und CO₂ enthalten (HHT-He, HHT-He ohne CH₄ und He-CO/CO₂) zeigen mit Ausnahme des oben beschriebenen CH₄-Zerfalls identisches Reaktionsgeschehen. Ähnlich wie an Cr₃C₂ erweist sich CO₂ als starkes Oxidations-

mittel. Die Abreicherung von CO_2 erfolgt zwar nicht so schnell wie am Karbid, führt aber bei hohen Temperaturen zu einem Restgehalt, der unter der Nachweisgrenze der Analysenapparatur liegt. Die Reaktion



sollte somit neben der Oxidation durch H_2O für die Korrosion im Reaktorhelium von Bedeutung sein.

Während bei den bisher dargestellten Ergebnissen die Gaskomponente CO nur als Reaktionsprodukt in Erscheinung tritt, spielt sie bei der Betrachtung der Reaktionen des Chroms die wichtigste Rolle.

Abb.62 zeigt den Verlauf der CO-Konzentration in He-CO/ CO_2 als Funktion der Temperatur bei verschiedenen Werten der Gasdurchflußmenge. Identische Kurven wurden für HHT-He mit und ohne CH_4 gefunden.

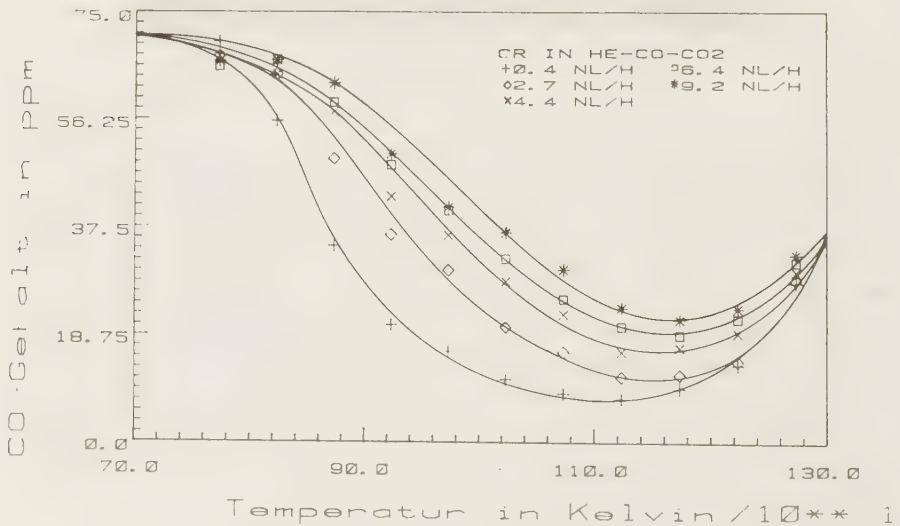


Abb.62: CO-Konzentration als Funktion der Temperatur bei verschiedenen Durchflußmengen

Bei niedrigen Temperaturen findet keine Reaktion statt, alle Kurven beginnen bei dem durch die Ausgangszusammensetzung vorgegebenen Konzentrationswert. Mit steigender Temperatur erfolgt eine Abreicherung, die umso ausgeprägter ist, je kleiner die Gasgeschwindigkeit vorgegeben wird. Dies weist auf eine Reaktion hin, deren Geschwindigkeit von der Umsetzung an der Phasengrenze bestimmt wird, da in diesem Fall die für die Reaktion zur Verfügung stehende Zeit das Ausmaß der Konzentrationsveränderung bestimmt. Die Geschwindigkeit des CO-Verbrauchs nimmt anfänglich mit der Temperatur zu, durchläuft aber dann ein Maximum (gleichbedeutend mit einem Minimum von CO). Die Kurven nähern sich bei hohen Temperaturen, was nur als das Einstellen eines Gleichgewichtskonzentrationswertes, der unabhängig von der Strömungsgeschwindigkeit ist, interpretiert werden kann. Da keine weitere Gaskomponente beteiligt ist, kann die CO-Abreicherung nur auf die Reaktion



zurückgeführt werden.

Der Gleichgewichtswert der CO-Konzentration hängt sehr stark von der Temperatur ab und nimmt mit dieser zu. Der gemessene CO-Verlauf in Abb.62 ist somit die Folge des Bestrebens, dieses Gleichgewicht einzustellen, wobei dazu im betrachteten Temperaturbereich ein Bruttoumsatz gemäß (R11) von links nach rechts notwendig ist. Bei tiefen Temperaturen wird das Ausmaß der Abreicherung durch die Kinetik der Hinreaktion bestimmt, bei höheren Temperaturen durch die Gleichgewichts-CO-Konzentration.

Die Schreibweise (C) in (R11) soll verdeutlichen, daß der gebildete Kohlenstoff in gebundener Form vorliegt. Eine Nachuntersuchung der Chromproben mittels Augerelektrovenspektroskopie zeigt unabhängig von der Lage im Gasstrom keinen frei an der Oberfläche vorhandenen Kohlenstoff (Abb.63 nach /120/). Die röntgenographische Feinstrukturanalyse der Korrosionsprodukte /121/ beweist, daß neben Cr_2O_3 die Karbide Cr_{23}C_6 , Cr_7C_3 und Cr_3C_2 gebildet werden.

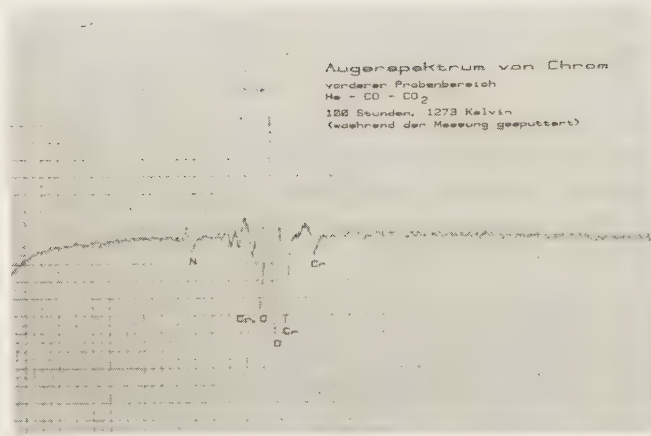


Abb.63: AES-Analyse einer korrodierten Cr-Oberfläche

5.3 Zusammenfassung und Diskussion der Ergebnisse

Die gasanalytischen Messungen lassen eine Reduzierung der zu betrachtenden Reaktionen auf eine Anzahl von sechs zu. Das komplexe Reaktionsgeschehen kann deshalb mit wenigen Gleichungen beschrieben werden.

Der Vergleich des Verhaltens der Modellsubstanzen mit dem einer Legierung liefert zusätzlich Aussagen über Einflüsse, die vom Festkörper - z.B. durch Legierungselemente, die Ausbildung dichter Schichten ect. - verursacht werden.

Im folgenden werden die Ergebnisse der gasanalytischen Messungen zusammengefaßt dargestellt. Zur Bestimmung von Geschwindigkeitskonstanten und zur Ermittlung der geschwindigkeitsbestimmenden Schritte ist es zunächst notwendig, ausgehend von den in Kap. 5.1.2.3 dargelegten Überlegungen zum Strömungszustand, Zeitgesetze für die Komponentenabreicherung aufzustellen.

Betrachtet man als einfachsten Fall eine Oberflächenreaktion 1.Ordnung, welche die Kinetik der Verminderung einer Kompen-

tenkonzentration kontrolliert, so kann unter der Voraussetzung eines ausreichend schnellen Antransportes im Gas und einer ausschließlich an der Probe ablaufenden Reaktion folgender Ansatz gemacht werden:

$$(dn_A/dt)(1/F) = -k c_A \quad (5.13)$$

Der auf die Probenoberfläche F bezogene Reaktionsumsatz ist proportional zur Konzentration der betrachteten Komponente A im Gas.

Für c_A und n_A kann nach der Zustandsgleichung für das ideale Gas eingesetzt werden:

$$c_A = p_A/RT \quad (5.14)$$

$$n_A = p_A V/RT \quad (5.15)$$

V ist das zur Verfügung stehende, zunächst als ruhend betrachtete Gasvolumen.

Einsetzen von (5.14) und (5.15) in (5.13) und Lösen der Differentialgleichung durch Separation der Variablen führt auf:

$$\ln(p_A(t)/p_A(0)) = -k (F/V) t \quad (5.16)$$

$p_A(0)$ ist der Partialdruck von A zum Zeitpunkt $t=0$.

Liegt, wie im interessierenden Fall, ein strömendes Gas vor, wird die Zeitabhängigkeit durch eine Ortsabhängigkeit substituiert.

Sei x der Abstand des Ortes auf der Probenoberfläche von der Anströmkante in Richtung der Gasströmung, so ergibt sich:

$$\ln(p_A(x)/p_A(0)) = -k (F/V) (S/(dV/dt)) x \quad (5.17)$$

S ist die Querschnittsfläche des Gasstromes, dV/dt die Durchflußmenge bei Versuchstemperatur T .

Da die Abreicherung nach Überstreichen der gesamten Proben-

länge gemessen wird, vereinfacht sich Gl.(5.17).

$$\ln(p_A/p_A(0)) = -k F/(dV/dt) \quad (5.18)$$

Eine Erhöhung der Durchflußmenge führt gemäß dieser Beziehung (5.18) zu einer Zunahme des Partialdruckes (d.h. die Abreicherung wird geringer) und gleichzeitig zu einer Erhöhung des Reaktionsumsatzes.

Entsprechend den Berechnungen in 5.1.2.3 liegt über der Probenoberfläche eine laminare Grenzschicht vor. Unter der Voraussetzung einer geschwindigkeitsbestimmenden Gasdiffusion gilt:

$$(dn_A/dt)(l/F) = g_1 D_A (c_{A,r} - c_{A,S})/r \quad (5.19)$$

$c_{A,r}$ sei die Konzentration im Abstand r von der Oberfläche, $c_{A,S}$ die Oberflächenkonzentration, r die Grenzschichtdicke, die aufgrund der vorangegangenen Überlegungen gleich dem Rohrdurchmesser R gesetzt werden kann, und g_1 ein Geometriefaktor, der in grober Näherung die Abweichung von der eindimensionalen Betrachtungsweise berücksichtigen soll.

Da die ermittelten Reaktionen meist sehr weit vom Gleichgewichtszustand entfernt sind, wird die Oberflächenkonzentration gegenüber der Ausgangskonzentration als vernachlässigbar angenommen.

Das ideale Gasgesetz und die Berücksichtigung der Gasströmung liefern für den Partialdruck $p_{A,R}$ hinter der Probe:

$$\ln(p_{A,R}/p_A(0)) = -D_A (g_1/R) (F/(dV/dt)) \quad (5.20)$$

Gemessen wird der Partialdruck, der sich durch Mittelung aus dem Konzentrationswert an der Oberfläche und $p_{A,R}$ ergibt. Dies wird durch einen zweiten Geometriefaktor g_2 berücksichtigt.

$$p_A = g_2 p_{A,R} \quad (5.21)$$

(5.21) und (5.20) führen auf die Beziehung (5.22).

$$\ln(p_A/p_A(0)) = \ln(g_2) - D_A (g_1/R) F/(dV/dt) \quad (5.22)$$

Ein Vergleich mit (5.18) zeigt, daß bei Vorliegen einer ad-härierenden Grenzschicht konstanter Dicke in beiden Fällen grundsätzlich ähnliche Zerfallsgesetze gültig sind.

Die Unterscheidung könnte deshalb nur aufgrund des Auftretens eines Achsenabschnittes in der Auftragung $\ln(p_A/p_A(0))$ gegen $1/(dV/dt)$ erfolgen. Dieser würde auf eine gasdiffusionsbestimmte Reaktion hinweisen.

Tatsächlich ist der Wert von $\ln(g_2)$ zu gering, um eine eindeutige Zuordnung zu ermöglichen. Zum anderen spiegelt er die stillschweigend akzeptierte Voraussetzung wieder, daß ein Konzentrationsgradient "unendlich" schnell aufgebaut wird, was physikalisch natürlich unsinnig ist. Eine Auftragung der gemessenen Abreicherung läßt allein durch den Kurvenverlauf keine Unterscheidung zu.

Die explizite Form der Gl.(5.22) ermöglicht aber, die diffusionsbestimmte Maximalgeschwindigkeit mit Hilfe der in Kap. 5.1.2.3 ermittelten Werte für die Interdiffusionskoeffizienten zu bestimmen und durch Vergleich dieser Daten mit den experimentellen Ergebnissen eine Unterscheidung durchzuführen.

Das Resultat der Abschätzung läßt sich durch die Angabe der Durchflußmenge charakterisieren, bei der aufgrund der Gasdiffusion die Konzentration einer Komponente auf 10^{-3} des Ausgangswertes abgesunken ist. Es ergibt sich ein Wert von ca. 30 Nl/h.

Das bedeutet, daß ein Gasdurchsatz von mehr als 30 Nl/h notwendig ist, um eine Restkonzentration von 10^{-3} des ursprünglichen Wertes zu erhalten. Bei den apparativ realisierbaren Strömungsgeschwindigkeiten ist somit eine diffusionsbestimmte Abreicherung so vollständig, daß die Nachweisgrenze der Analyseneinheit weit unterschritten wird. Die Abschätzung ist dabei sogar noch als konservativ zu betrachten, da zusätzliche Konvektionsströmungen (z.B. durch die Wandreibung) die Abreicherungsgeschwindigkeit verstärken.

Die in Tab.9 zusammengefaßten Werte für die Zerfallskonstanten wurden aus den Steigungen der Auftragung $\ln(p_A/p_A(0))$ gegen $1/(dV/dt)$ nach Gl.(5.18) ermittelt und geben, da sie gasanalytisch meßbare Restkonzentrationen voraussetzen, die Geschwindigkeit von Reaktionen 1.Ordnung wieder, deren kontrollieren-der Teilschritt die Oberflächenreaktion ist.

Tab.9: Die Reaktionskonstanten des CH_4 - und CO_2 -Zerfalls in m/s

Gaskomp.	Temp. in K	Zerfall an			
		Pt	Cr	Cr_3C_2	Cr_2O_3
CH_4	1073	$6 \cdot 10^{-3}$	z.kl.	z.kl.	$2 \cdot 10^{-4}$
	1123	$9 \cdot 10^{-3}$	z.kl.	z.kl.	$7 \cdot 10^{-4}$
	1173	$11 \cdot 10^{-3}$	z.kl.	$2 \cdot 10^{-4}$	z.gr.
	1223	$17 \cdot 10^{-3}$	z.kl.	$5 \cdot 10^{-4}$	z.gr.
	1273	$26 \cdot 10^{-3}$	z.kl.	$15 \cdot 10^{-4}$	z.gr.
CO_2	1073	k.Z.	$3 \cdot 10^{-3}$	z.gr.	k.Z.
	1123	k.Z.	$6 \cdot 10^{-3}$	z.gr.	k.Z.
	1173	k.Z.	$11 \cdot 10^{-3}$	z.gr.	k.Z.
	1223	k.Z.	z.gr.	z.gr.	k.Z.
	1273	k.Z.	z.gr.	z.gr.	k.Z.

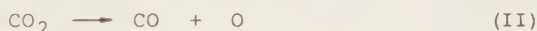
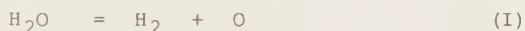
z.kl.= Abreicherung zu gering, d.h. Reaktionskonstante zu klein

z.gr.= Abreicherung zu stark, Nachweisgrenze wird unterschritten

k.Z. = Zerfallreaktion wird nicht beobachtet

Die in Tab.9 wiedergegebenen Geschwindigkeitskonstanten erheben keinen Absolutheitsanspruch, da Größen wie Probenoberflächen nur grob abgeschätzt werden konnten. Sie sollen lediglich einen relativen Vergleich ermöglichen. Die Nachweisgrenze und das Auflösungsvermögen der Analyseneinheit für die einzelnen Gaskomponenten lassen nur in einem engen Partialdruckbereich eine Bestimmung zu.

Die wichtigsten sauerstoffliefernden Reaktionen im verunreinigten Helium werden durch Gl.(I*) und Gl.(II) wiedergegeben.



Die Geschwindigkeit dieser Reaktionen nimmt vom Cr_2O_3 und Pt über Cr und Cr_3C_2 zu. Reaktion (I) läuft, wie die Sauerstoffpartialdruckmessungen mittels ZrO_2 zeigen, in beide Richtungen schnell ab, so daß an einer nicht reagierenden Festkörperoberfläche auch im strömenden Gas ein Gleichgewicht vorliegen sollte. Die Tatsache, daß selbst an Platin ein Gasphasengleichgewicht nur dann realisiert wird, wenn es mit einer Abnahme des CO_2 -Gehaltes verknüpft ist, kann nur durch eine starke Hemmung der Rückreaktion des CO_2 -Zerfalls erklärt werden.

Von Grabke stammen grundlegende Untersuchungen zur Sauerstoffübertragung aus H_2O und CO_2 auf Metalle und Oxide (/122/-/124/). Die Geschwindigkeit der Oberflächenreaktion wurde mit Hilfe der Messung des Austausches radioaktiver Isotope bestimmt. Bei hohen Temperaturen und niedrigen Drucken von H_2O und H_2 ist der Teilschritt



* Reaktionsgleichungen, auf die im folgenden laufend zurückgegriffen werden, sind mit römischen Zahlen gekennzeichnet.

für die Abspaltung von Sauerstoff aus Wasser bestimmend.

Der Ansatz

$$v_I = k_I (a_O)^{-m} p_{H_2O} (1 - a_O / (K_I (p_{H_2O} / p_{H_2}))) \quad (5.23)$$

konnte an Oxiden und verschiedenen Metallen bestätigt werden. Analog befriedigt die Geschwindigkeit der Oberflächenreaktion von Gl(II) die Beziehung:

$$v_{II} = k_{II} (a_O)^{-m} p_{CO_2} (1 - a_O / (K_{II} (p_{CO_2} / p_{CO}))) \quad (5.24)$$

K steht für die Gleichgewichtskonstante der jeweiligen Reaktion, a_O für die Sauerstoffaktivität, welche gleich dem H_2O/H_2 - bzw. dem CO_2/CO -Verhältnis gesetzt wird. Geschwindigkeitsbestimmend ist bei beiden Reaktionen der erste Zerfallsschritt.

Das Auftreten von a_O^{-m} in den Gleichungen (5.23) und (5.24) kann anschaulich auf den Einfluß der Bedeckung der Oberfläche durch chemisorbierten oder adsorbierten Sauerstoff zurückgeführt werden. Ein Ansatz gemäß der Freundlich'schen Adsorptionsisotherme dient zur Berechnung des Bedeckungsgrades.

An Oxiden ist eine Deutung über die Beteiligung von Elektronen an der Reaktion durch direkten Einbau von Sauerstoff als Anion ins Gitter möglich. Eine Entscheidung, ob die Behinderung des CO_2 -Zerfalls durch die Belegung der Oberfläche mit Sauerstoff oder durch eine von der Oxidfehlordnung abhängige, nachgelagerte Einbaureaktion hervorgerufen wird, kann nicht eindeutig gefällt werden.

Untersuchungen zur Sauerstoffübertragung aus H_2O und CO_2 an Chrom und Chromkarbid sind nicht bekannt. Da ein Oberflächenreaktionsmechanismus wesentlich von der chemischen Natur des Festkörpers abhängt, ist eine Übertragbarkeit der Ergebnisse von Grabke nicht ohne weiteres möglich. Die Beziehungen (5.23) und (5.24) konnten allerdings für eine ganze Reihe unterschiedlicher Metalloberflächen verifiziert werden.

Wendet man die von Grabke mitgeteilten Geschwindigkeitskonstanten über Gl. (5.23) auf die hier vorliegenden Bedingungen

an, zeigt sich, daß die Sauerstoffabgabe des H_2O trotz des geringen Wasserpartialdrucks sehr schnell erfolgt. Die von Pfeifer /125/ in verunreinigtem He an Cr gemessenen Reaktionsumsätze entsprechen einem Wert von ca. $3 \cdot 10^{-1}$ m/s bei 950°C . Ein Vergleich mit den in Tab.9 zusammengefaßten Daten verdeutlicht die hohe Geschwindigkeit.

Widersprüche ergeben sich bei der Betrachtung des CO_2 -Zerfalls. Grabke stellt pauschal fest, daß der Wert der Konstanten k_{II} unabhängig von der untersuchten Oberfläche erheblich geringer ist als der von k_{I} . Ein Versuch der Abschätzung der Kinetik des CO_2 -Zerfalls durch Umrechnung der an Nickel gemessenen Geschwindigkeitskonstanten, ergibt einen um den Faktor 60 zu geringen Zahlenwert. Diese Diskrepanz könnte zwar formell durch die Abhängigkeit von der Sauerstoffaktivität gemäß Gl. (5.24) aufgefangen werden, indem für das CO_2/CO -Verhältnis an der Oberfläche der dem $\text{Cr}/\text{Cr}_2\text{O}_3$ -Gleichgewicht entsprechende Wert benutzt wird, dies erscheint aber physikalisch nicht sinnvoll, da bei geringer Sauerstoffbedeckung eher der Zerfall unabhängig vom Bedeckungsgrad sein sollte (d.h. in (5.24) ist m gleich Null zu setzen). Durch die starke Verdünnung des Gases scheint ein geänderter Reaktionsmechanismus bevorzugt zu werden.

Diese Annahme wird auch durch die Beobachtung der langsamen Rückreaktion bestätigt.

Die Oxidation von Chrom zu Cr_2O_3 und die Umwandlung von Cr_3C_2 zu Cr durch CO_2 und H_2O ergeben sich unmittelbar aus Gl.(I) und (II) zusammen mit der thermodynamischen Stabilität der Verbindungen. Der Einfluß auf die Reaktionskinetik kann prinzipiell über die an der Oberfläche vorliegende Sauerstoffaktivität berücksichtigt werden. Da Cr_2O_3 und Pt keine chemische Reaktion zeigen, werden die Rückreaktionen zu einer raschen Gleichgewichtseinstellung führen.

Die Computerberechnung zum Gasphasengleichgewicht verdeutlicht, daß die Einstellung des Zustandes des Minimums der Gibb'schen freien Enthalpie vereinfacht durch zwei Reaktionen beschrieben werden kann: dem nahezu vollständigen Umsatz von CH_4 mit H_2O und CO_2 zu CO und H_2 und die Einstellung des

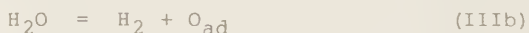
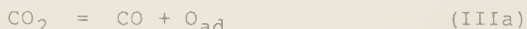
Wassergasgleichgewichtes, ausgehend von den so erhaltenen, geänderten Konzentrationswerten. Die Meßergebnisse zeigen an den nichtreaktiven Substanzen Pt und Cr_2O_3 nur dann eine Zusammensetzungsänderung, die die Tendenz zur Erreichung des thermodynamischen Gleichgewichtes ausdrückt, wenn die Komponente CH_4 vorhanden ist.

Eine mögliche Erklärung wäre, eine Beschleunigung der Gleichgewichtseinstellung durch an der Oberfläche vorliegenden, metastabilen Kohlenstoff anzunehmen. Allgemeiner ist die Feststellung, daß ein Gasgleichgewicht ausreichend schnell nur dann erreicht wird, wenn die CO_2 -Konzentration gegenüber dem Ausgangswert erniedrigt werden kann.

Von Münster und Grabke /126/ stammen neuere Untersuchungen zur Kinetik der Wassergasreaktion (III).



Da Reaktion (III) nur oberflächenkatalysiert abläuft, kann sie in folgende Teilreaktionen zerlegt werden:



Die oben dargestellten Überlegungen verdeutlichen, daß Teilreaktion (IIIb) im Vergleich zu (IIIa) als schneller zu betrachten ist. Die Einstellung des Wassergasgleichgewichtes wird somit durch die Geschwindigkeit der Teilreaktion (IIIa) bestimmt. An einer inerten Festkörperoberfläche ist die vor Erreichen des Gleichgewichtszustandes vorliegende stationäre Sauerstoffaktivität in erster Näherung mit dem durch (IIIb) gegebenen Gleichgewichtswert identisch. Für die Geschwindigkeit der Einstellung des Wassergasgleichgewichtes an Eisen konnte die Beziehung (5.24) erfolgreich angewendet werden, wobei a_0 dem $\text{H}_2\text{O}/\text{H}_2$ -Verhältnis gleichzusetzen ist.

Auch ein geänderter Reaktionsmechanismus für den CO_2 -Zerfall sollte an diesen grundsätzlichen Überlegungen nichts ändern,

solange die Kinetik der Reaktion (I) schnell ist im Vergleich zur Geschwindigkeit von (II).

Ein möglicher Interpretationsversuch der Beobachtung des nur durch CO_2 -Zerfall meßbar schnell eingestellten Gleichgewichtszustandes wird anhand Abb.64 verdeutlicht.

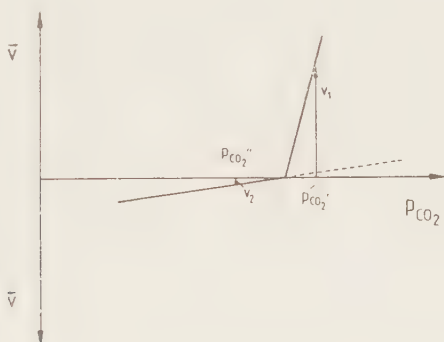
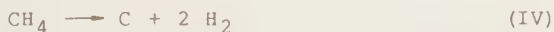


Abb.64: Schematische Darstellung der richtungsabhängigen Kinetik von Reaktion (II)

Für den Fall einer stark unterschiedlichen Reaktionskinetik von Hin- und Rückreaktion könnte eine asymmetrische Bruttoreaktionskurve ähnlich des in Abb.64 schematisch dargestellten Verlaufes resultieren. Bei hohen CO_2 -Konzentrationen wäre dann die Geschwindigkeit der Sauerstoffabgabe ausreichend groß, um im strömenden Gas das Gleichgewicht zu realisieren. Bei niedrigen Werten von p_{CO_2} allerdings reicht dazu der Reaktionsumsatz nicht aus; das Wassergasgleichgewicht kann nicht erwartet werden.

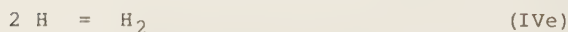
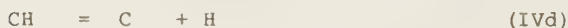
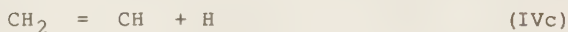
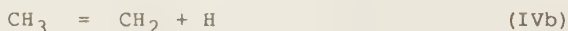
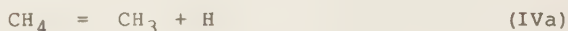
Entsprechend der thermodynamischen Instabilität von CH_4 erfolgt an allen Substanzen ein Zerfall.



Allerdings unterscheiden sich die Geschwindigkeitskonstanten der Reaktion (IV) erheblich, sie nehmen in der Reihenfolge Cr, Cr_3C_2 , Pt und Cr_2O_3 zu. Die Abweichung vom Gleichgewicht der Reaktion (IV) ist so groß, daß eine Rückreaktion unter den gegebenen Bedingungen nicht beachtet werden muß.

Die Kinetik der Auf- und Entkohlung durch Gl.(IV) wurde in /127/ bis /129/ an Fe, Ni und Fe-Ni-Legierungen mittels der Widerstandsrelaxationstechnik an dünnen Folien bestimmt. Die durch den Kohlenstoff hervorgerufene elektrische Widerstandsänderung wurde als Funktion der Zeit gemessen und ermöglichte bei geringer Foliendicke die Bestimmung der Geschwindigkeit der Phasengrenzreaktion.

Gl.(IV) kann in folgende Teilschritte zerlegt werden:



Die Radikale und Atome liegen im adsorbierten Zustand vor. Bei niedrigen Wasserstoffpartialdrucken, für Fe-Ni-Legierungen mit mehr als 20% Ni und für reines Ni ist Teilschritt (IVa) geschwindigkeitsbestimmend, was auf Gleichung (5.25) führt.

$$v_{\text{IV}} = k_{\text{IV}} P_{\text{CH}_4} (1 - a_{\text{C}}/(a_{\text{C}})_{\text{gl}}) \quad (5.25)$$

$(a_{\text{C}})_{\text{gl}}$ = Kohlenstoffakt. im Gleichgewicht der Reaktion (IV)
Die Geschwindigkeit der Reaktion ist in beiden Richtungen gering.

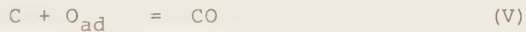
Legt man die in /127/ angegebenen Werte für k_{IV} an Ni einer Abschätzung des CH_4 -Zerfalls in HHT-Atmosphäre zugrunde, so zeigt sich eine befriedigende Übereinstimmung mit den an Pt

gemessenen Werten. Der vorgeschlagene Mechanismus der als langsam betrachteten Reaktion (IV) würde die CH_4 -Abreicherung hinreichend gut erklären.

Dies ist sicherlich kein Beweis für die Übertragbarkeit der Geschwindigkeitsgleichung (5.25), die erfolgreiche Anwendung des Abreicherungsgesetzes (5.18) zeigt aber zumindest, daß es sich um eine Reaktion 1.Ordnung bezüglich p_{CH_4} handelt.

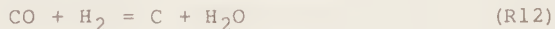
An Platin und Chromoxid wird der gesamte durch (IV) freiwerdende Kohlenstoff in CO umgesetzt. Die Abscheidung von Graphit wurde nicht beobachtet. In /127/ wird darauf hingewiesen, daß der Zerfall von CH_4 in H_2 und Graphit nach einer langsameren Kinetik abläuft, was vermutlich auf die zu bildenden C-C-Bindungen zurückzuführen ist.

An Chrom und Chromkarbid werden aufgrund ablaufender Umwandlungen die Gaskomponenten H_2O und CO_2 verbraucht. Damit ist der quantitative Nachweis der Vollständigkeit von Reaktion (V) nicht möglich.

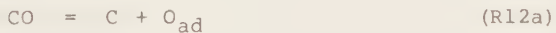


(O_{ad} steht für den nach (I) oder (II) gebildeten Sauerstoff) Anhaltspunkte für eine Abschätzung der Geschwindigkeit von Reaktion (V) liefern Arbeiten von Grabke und Mitarbeiter /130/, /131/ über die Kinetik der Auf- und Entkohlung von Eisen in CO-He-, CO- H_2 - sowie H_2O - H_2 -Gemischen.

Betrachtet man zunächst eine H_2 - H_2O -CO-Gasmischung, so kann die Reaktion



in die Teilschritte

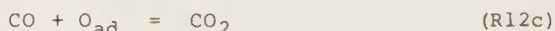


zerlegt werden.

Während Teilschritt (R12b) so schnell abläuft, daß ein Quasigleichgewicht angenommen werden kann, erweist sich (R12a) als geschwindigkeitsbestimmend, was auf Gl (5.26) führt.

$$v_V = k_V p_{CO} - k_V' a_C a_O \quad (5.26)$$

Für a_O ist das H_2O/H_2 -Verhältnis oder besser der Sauerstoffbedeckungsgrad einzusetzen. Versuche in mäßig verdünnter Atmosphäre zeigen keine Veränderung der Entkohlungsgeschwindigkeit, solange identische Sauerstoffaktivitäten vorgegeben werden. In He-CO-Gasmischungen ist Teilschritt (R12b) durch die Reaktion (R12c) zu ersetzen.



Diese bestimmt als langsamster Schritt die Gesamtgeschwindigkeit. Im stationären Zustand kann die Aufkohlung aber dennoch mit dem ersten Term von Gl.(5.26) beschrieben werden, wobei für k_V aber eine kleinere Konstante einzusetzen ist.

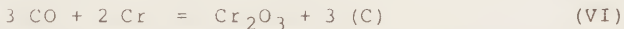
Wesentlich erscheint die Einordnung der Reaktionsgeschwindigkeit von (V) in Bezug auf die Kinetik der bisher diskutierten Reaktionen (I) bis (IV). Setzt man voraus, daß die von Grabke erzielten Ergebnisse übertragbar sind, so sollte die Einstellung der Sauerstoffaktivität durch das H_2/H_2O -Gleichgewicht (I) schnell, der CH_4 -Zerfall sicherlich weitaus langsamer erfolgen. Eine Aussage über den relativen Anteil des CO_2 -Zerfalls, als Sauerstofflieferant der Entkohlung, ist aufgrund der in massiven Gasen bestimmten Kinetik nicht zulässig, da in den vorangegangenen Überlegungen ein geänderter, schnellerer Reaktionsmechanismus gefordert wurde.

In HHT-Helium liegt ein Wassergehalt vor, der die CH_4 -Konzentration übersteigt. Die thermodynamischen Überlegungen ordnen der Reaktion (R12) außerdem eine sehr geringe Gleichgewichtskohlenstoffaktivität zu. Bei Freisetzung von C aus CH_4 wird deshalb eine Umwandlung zu CO ablaufen. Die gasanalytischen Ergebnisse an Cr und Cr_2O_3 bestätigen das erwartete Resultat, daß aufgrund der schnellen Kinetik von Reaktion (I) diese Um-

wandlung quasi vollständig ist und somit eine Aufkohlung verhindern wird.

Ein Verbrauch der sauerstoffliefernden Gaskomponenten durch Oxidation - wie an Cr und Cr_3C_2 beobachtet - erniedrigt die Aktivität a_0 an der Oberfläche in Gl.(5.26). Im Extremfall sollte sich z.B. an Chrom der dem Chromoxidbildungsgleichgewicht zuzuordnende Wert einstellen. Im Quasigleichgewicht der Reaktion (V) ist eine erhöhte Kohlenstoffaktivität zu erwarten, die zu einer Aufkohlung führen kann.

Neben Reaktion V kann eine Aufnahme und Abgabe von Kohlenstoff durch die Komponente CO stattfinden.



Außer CO ist an dieser Reaktion kein weiterer gasförmiger Reaktionspartner beteiligt.

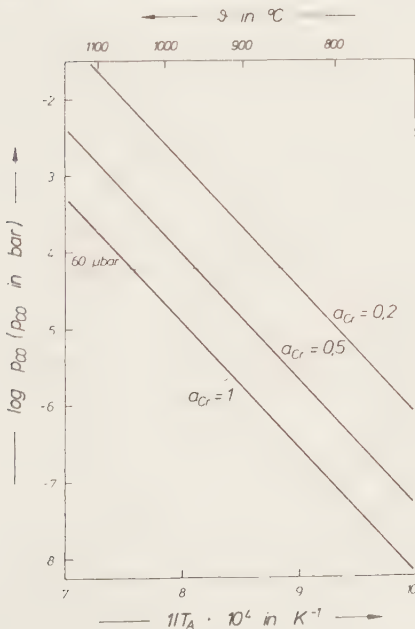


Abb.65: Gleichgewichtswert des CO-Partialdrucks für die Reaktion:
 $\text{Cr}_2\text{O}_3 + \text{Cr}_7\text{C}_3 = 3 \text{ CO} + 9 \text{ Cr}$

In Abb.65 ist der Logarithmus des CO-Partialdruckes als Funktion der reziproken Temperatur dargestellt. Für (C) aus Gl.(VI) wurde die im Gleichgewicht mit Cr_7C_3 vorliegende Kohlenstoffaktivität eingesetzt. Bei niedrigen Temperaturen ist der CO-Gehalt des Gases größer als der Gleichgewichtswert, so daß eine CO-Abreicherung zur gleichzeitigen Karbid- und Oxidbildung führen kann. Bei hohen Temperaturen reagieren beide Verbindungen unter CO-Freisetzung, bis eine dominiert. Die Existenz von Karbid neben Oxid ist nicht möglich. Der an Chrom bei 1273 K gemessene Restgehalt an CO im Gas von ca. 30 ppm nach Überstreichen der heißen Metalloberfläche liefert für eine Chromaktivität von $a_{\text{Cr}}=1$ eine Gleichgewichtstemperatur von 1288 K. Berücksichtigt man die Ungenauigkeit thermodynamischer Daten und die Tatsache, daß röntgenographisch alle drei Karbidtypen des Cr gefunden wurden, so kann die Übereinstimmung sicherlich als befriedigend bezeichnet werden. Reaktion VI ist für den Einsatz von IN 617 im Reaktorhelium von entscheidender Bedeutung. Eine detaillierte Diskussion folgt deshalb in Kap.6 .

6. Die Korrosion von IN 617 in HHT-Helium und Teilatmosphären

6.1 Modellvorstellungen zur Korrosion im Reaktorhelium

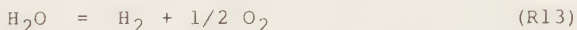
Die in verschiedenen Laboratorien erzielten, teilweise widersprüchlichen Ergebnisse von Korrosionsglühungen an hochwarmfesten Legierungen in verunreinigten Heliumatmosphären und die aufgrund der geplanten Einsatzdauer dieser Werkstoffe notwendige Langzeitextrapolation führten in jüngster Zeit zur Entstehung verschiedener Modellvorschläge. Während die in der KFA - Jülich entwickelte, im folgenden als "Theorie der CO-Isobaren" bezeichnete Vorstellung mehr auf bekannte physikalisch-chemische Grundlagen aufbaut, liegt dem bei HTMP Wimborne (England) entstandenen Vorschlag eine eher kinetisch-phänomenologische Betrachtungsweise zugrunde.

6.1.1 Die Theorie der CO-Isobaren

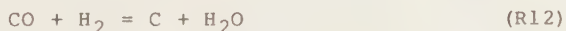
Von Quadackers und Schuster /132/ stammt der Versuch, anhand von klassischen Regeln der physikalischen Chemie abzuleiten, unter welchen Bedingungen bestimmte Korrosionserscheinungen auftreten.

Die Arbeit betrachtet das Testgas PNP-Helium (Zusammensetzung siehe Tab.1), welches aufgrund eines höheren CH_4 - und eines geringeren H_2O -Gehaltes im Vergleich zum HHT-He stärker aufkohlend wirken sollte. Die Ansätze und Überlegungen besitzen aber für die Vorgänge in verdünnten Gasen so grundlegende Bedeutung, daß eine zusammenfassende Darstellung angebracht erscheint.

Ausgehend von einem CH_4 -freien Testgas wird die Sauerstoffaktivität durch



und die Kohlenstoffaktivität durch



eingestellt.

Die Anwendung des Massenwirkungsgesetzes auf beide Beziehungen liefert eine Verknüpfung zwischen a_C und $p(O_2)$ über den CO-Partialdruck.

$$\log a_C = \log K + \log p(CO) - 1/2 \log p(O_2) \quad (6.1)$$

Abb.66 zeigt diese Abhängigkeit bei 950 °C. Für jeden vorgegebenen Wert von $p(CO)$ ergibt sich in der doppellogarithmischen Auftragung von a_C gegen $p(O_2)$ eine Gerade, die als "CO-Isobare" bezeichnet wird. Punkt A kennzeichnet den Bereich der PNP-Zusammensetzung unter Vernachlässigung des CH_4 -Gehaltes.

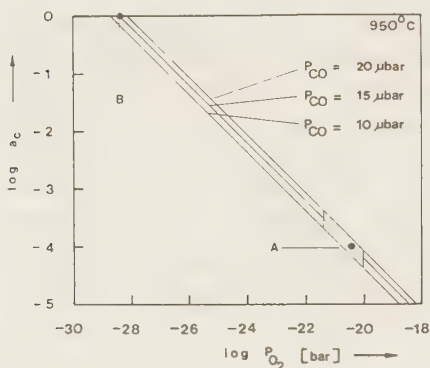


Abb.66: Die "CO-Isobaren"

Wird dieser berücksichtigt, so erfolgt im ruhenden Gas durch die hohe CH_4 -Konzentration ein vollständiger Verbrauch des vorhandenen Wassers.



Die CO-Menge nimmt durch diese Reaktion nur unwesentlich zu, da der Ausgangsgehalt an H_2O nur 1,5 ppm beträgt. Das restliche CH_4 wird unter Kohlenstoffabscheidung zerfallen. Über Reaktionsgleichung (R12) ergibt sich die Restkonzentration an H_2O bei $a_C=1$, Gl.(6.1) ist weiterhin erfüllt. In Abb.66 ist diese Situation durch den Punkt B gekennzeichnet.

Aus kinetischen Messungen ist bekannt, daß der Zerfall von CH_4

ein sehr langsam ablaufender Vorgang ist. Als wichtige Konsequenz folgt, daß sich bei großen Strömungsgeschwindigkeiten - die zur Verfügung stehende Reaktionszeit ist kurz - das PNP-Helium so verhält, als wäre es methanfrei (Punkt A in Abb.66). Bei langsamer Strömungsgeschwindigkeit führt die Gaskomponentenabreicherung zu einer Verschiebung der Aktivitäten von C und O_2 von Punkt A entlang der CO-Isobaren zu Punkt B. Abweichungen davon können allerdings durch den Einfluß der Gasdiffusion hervorgerufen werden, weil dadurch eventuell ein Wechsel im geschwindigkeitsbestimmenden Teilschritt erfolgt. Die Charakterisierung des Gases mittels CO-Isobaren liefert die Möglichkeit, das Werkstoffverhalten durch einzeichnen dieser Geraden in die Stabilitätsdiagramme abzuschätzen. Nimmt man an, daß das Gas durch Risse und Poren in der Oberflächenschicht Zutritt zum Metall hat, verändert sich die Zusammensetzung über dieser Schicht entlang der CO-Isobaren so, daß an der Grenzfläche Metall/Metallverbindung (Karbid oder Oxid) der dem Gleichgewichtswert zugeordnete a_C - oder $p(O_2)$ -Wert stabilisiert wird. Entspricht z.B. eine Gasphase dem Punkt C in Abb.67, so sollte die hohe Sauerstoffaktivität eine Cr_2O_3 -Bildung hervorrufen. An der Grenzfläche Oxid/Metall stellt sich der Sauerstoffpartialdruck des Oxidbildungsgleichgewichtes ein, was eine Verschiebung der Gaszusammensetzung von Punkt C parallel zur gestrichelten Linie bis Punkt C' bewirkt.

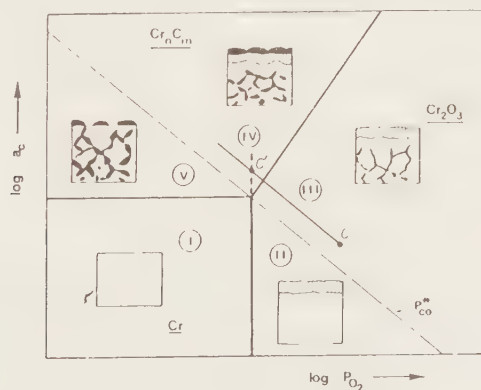


Abb.67: Die fünf Korrosionsbereiche

An der Phasengrenze zum Metall ist somit die Kohlenstoffaktivität ausreichend hoch, um Chromkarbid in der Matrix auszuscheiden. Durch ganz analoge Überlegungen läßt sich eine Unterteilung des Stabilitätsdiagrammes in fünf Bereiche durchführen (Abb.67)

I : Es bilden sich keine Korrosionsprodukte, die Oberfläche bleibt blank.

II : Nur Cr_2O_3 ist stabil.

III: Oxid liegt über Karbid vor.

IV : Karbid liegt auf Oxid vor.

V : Nur Chromkarbid ist stabil.

Da in Hochtemperaturwerkstoffen wie IN 617 Kohlenstoff in Karbiden gebunden vorliegt, ist die Aussage, daß Cr_xC_y nicht existieren kann, einer Entkohlung gleichzusetzen. Die Abgrenzung der ent- und aufkohlenden Bereiche I, II und V von den Feldern III und IV, in denen die innere Chromkarbidstruktur erhalten bleibt, erfolgt durch eine CO-Isobare, der ein kritischer CO-Partialdruck P_{CO}^* zuzuordnen ist. Die Temperaturabhängigkeit der thermodynamischen Gleichgewichte äußerte sich in einer starken Zunahme von P_{CO}^* mit der Temperatur. Ein Gas, dessen CO-Gehalt bei niedrigen Temperaturen ausreichend hoch ist, um Chromkarbid zu stabilisieren, kann deshalb bei höheren Temperaturen ent- oder aufkohlend wirken. Der kritische CO-Wert errechnet sich aus dem Koexistenzpunkt von Chrom, Chromoxid und Chromkarbid und hängt somit sehr wesentlich von der Aktivität des Chroms in der Legierung ab.

Durch die neben Cr im Metall vorhandenen Elemente kann die Bildung von Mischoxiden bzw. -kרבiden erfolgen. Die Koexistenzlinien (durchgezogenen Linien in Abb.67) erweitern sich zu Bereichen. Eine eindeutige Vorhersage des Korrosionsgeschehens ist nicht mehr möglich.

6.1.2 Das Prinzip der niedrigen Partialdrucke und die TEA -Diagramme

Einen völlig anderen Weg zur Charakterisierung der Korrosion im Hochtemperaturreaktor begeht Brenner in /133/-/135/. Ausgangspunkt seiner Betrachtung sind kinetische Überlegungen, die im Prinzip der niedrigen Partialdrucke ("Principle of low partial pressures" PLPP) ihren Ausdruck finden:

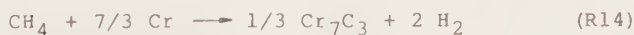
Infolge der hohen Verdünnung sind nur solche Reaktionen erlaubt, die ein Gasmolekül mit einer festen Spezies kombinieren. Das heißt nichts anderes, als daß alle wichtigen Reaktionen oberflächenaktiviert ablaufen und homogene Gasreaktionen verboten sind. Die Bildung von Verbindungen aus mehr als einem Gasmolekül kann durch Oberflächendiffusion und Zusammenbau einfacher Komplexe erfolgen. Cr_2O_3 entsteht z.B. aus Cr und H_2O über die Zusammenlagerung von CrO-Komplexen.

Durch die Anwendung dieses Prinzips ist es möglich, die Anzahl der zu betrachtenden Reaktionen auf fünf zu reduzieren, wobei allerdings CO_2 nicht als Gaskomponente berücksichtigt wird, da sich die Überlegungen wiederum auf das CO_2 -freie PNP-Helium beziehen. Da Chrom das in Hinblick auf die Korrosion wichtigste Legierungselement ist, beschränkt sich die Darstellung auf die Bildung und Auflösung von Chromverbindungen.

Die Oxidation erfolgt über das $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ -Gleichgewicht, da Hin- und Rückreaktion das PLPP nicht verletzen*.

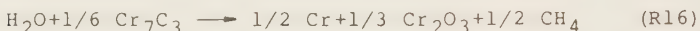


Die Karbidbildung durch CH_4 kann nur von links nach rechts ablaufen, da zum Aufbau von CH_4 zwei H_2 -Moleküle benötigt werden.

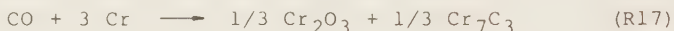


* Die ungewöhnliche Schreibweise der Reaktionsgleichungen soll das PLPP unterstreichen.

Eine Auflösung von Cr_7C_3 kann - ebenfalls nur von links nach rechts - durch H_2O erfolgen, wobei entweder CO oder CH_4 und Cr_2O_3 entstehen.



Durch den Zerfall von CO kann eine gleichzeitige Oxidation und Aufkohlung ohne gasförmiges Reaktionsprodukt ablaufen:



Da die Rückreaktion eine reine Festkörperreaktion ist, sollte sie langsam sein und vernachlässigt werden können. Experimentelle Beobachtungen zeigen aber, daß die Rekombination von Cr_2O_3 und Cr_7C_3 zu CO sehr schnell bei Überschreiten einer kritischen Temperatur T_A abläuft. Diese Temperatur T_A wird als "Alf-Punkt" nach Alfred Fairclough bezeichnet, der als erster die massive CO -Freisetzung beobachtete. Es wird angenommen, daß die Rückreaktion von Gl.(R17) über H_2 und H_2O als Katalysator abläuft, wobei diese Komponenten die Aufgabe haben, den Spalt zwischen Karbid und Oxid zu überbrücken, um die CO -Bildung aufrechtzuerhalten. Im oberflächennahen Bereich, dem dieser Vorgang zuzuordnen ist, herrscht ein "Mikroklima".



Durch diese schnelle Reaktion dominiert oberhalb T_A je nach Gaszusammensetzung entweder ausschließlich Chromkarbid oder nur -oxid. Unterhalb T_A können beide Verbindungen nebeneinander im dynamischen Gleichgewicht, abhängig von den relativen

Geschwindigkeiten der übrigen Reaktionen, vorliegen.

Als Konsequenz dieser Vereinfachung auf fünf Gleichungen kann ein TEA-Diagramm (Ternary Environmental Attack) erstellt werden, welches die möglichen Korrosionserscheinungen Gaszusammensetzungsbereichen zuordnet. Das ternäre Diagramm wird als gleichseitiges Dreieck dargestellt. Betrachtet man den H_2 -Partialdruck als konstant, so lassen sich die Verunreinigungs-konzentrationen von CO , H_2O und CH_4 bezogen auf ihre Summe als Größen zwischen 0 und 1 angeben. Jeder Ecke des Diagrammes wird somit der Wert 1 für eine Komponente zugeordnet, d.h. es liegt dort eine Mischung aus He , H_2 und dieser Spezies vor. Ein bestimmter Partialdruck einer Verunreinigung entspricht einer Linie parallel zur Basislinie des Dreiecks, die gegenüber der Ecke dieser Komponente liegt. Ein konstantes Druckverhältnis zweier Gasbestandteile wird durch eine Linie repräsentiert, die in der Ecke des nichtbetrachteten Gases entspringt und die Basislinie schneidet, welche die beiden Komponenten verbindet.

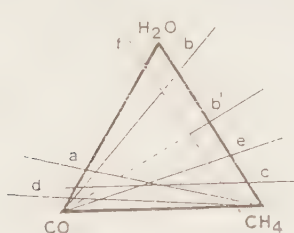


Abb.68a

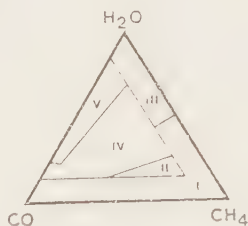


Abb.68b

Das TEA-Diagramm für 900 °C, die Grenzlinien und die Korrosionsbereiche

Abb.68 zeigt das TEA-Diagramm für eine Temperatur von 900 °C. Für die Aufkohlung ist entweder CH_4 nach Gl.(R14) oder CO nach Reaktion (R17) verantwortlich. Eine Entkohlung erfolgt gemäß (R15) und (R16). Das Verhältnis Auf- zu Entkohlung wird in grober Näherung durch die Partialdruckverhältnisse p_{H_2O}/p_{CO} und p_{H_2O}/p_{CH_4} bestimmt. Dies führt auf die Linien a und b in Abb.68a. Unterhalb a sollte eine Aufkohlung überwiegen, ober-

halb die Entkohlung dominieren. Analoges gilt für Linie b. Ob eine Oxidation stattfindet, wird durch das p_{H_2O}/p_{H_2} -Verhältnis festgelegt. Da der H_2 -Gehalt im TEA-Diagramm nicht berücksichtigt wird, ist die Grenzgerade zwischen oxidierend und nicht oxidierend eine Horizontale (Linie c).

Die schützende Wirkung einer Cr_2O_3 -Deckschicht kann nur angenommen werden, wenn nicht gleichzeitig eine Karbidbildung auf der Legierungsoberfläche erfolgt und ein unwirksames Oxid/Karbid-Gemisch zur Folge hat. Verantwortlich dafür ist wiederum das Überschreiten eines p_{CO}/p_{H_2O} - bzw. p_{CH_4}/p_{H_2O} -Verhältnisses (Linien d und e).

Das Einsetzen der Alfreaktion (R17) erfolgt bei gegebener Temperatur, wenn ein kritischer CO-Wert unterschritten wird, also rechts der Linie f. Wie bereits erwähnt, ist dann entweder Cr_2O_3 oder Chromkarbid stabil. Welche dieser Verbindungen sich durchsetzen kann, bestimmt das Verhältnis p_{H_2O}/p_{CH_4} (Linie b').

Dieses zunächst sehr unübersichtliche "Durcheinander" von sich schneidenden Linien gestattet bei genauerer Betrachtung eine Abschätzung des Korrosionsgeschehens durch Festlegen von Feldern. In Abb.68b ist eine Unterteilung in fünf Bereiche gemäß der in Abb.68a eingezeichneten Grenzgeraden durchgeführt.

Bereich I : Der H_2 -Gehalt ist zu niedrig, um Cr_2O_3 zu bilden. Die hohe CO- bzw. CH_4 -Konzentration führt zur schnellen Aufkohlung.

Bereich II : Die Cr_2O_3 -Schicht ist aufgrund des hohen CH_4 -Partialdrucks mit Karbid durchsetzt. Es erfolgt eine schnelle Aufkohlung.

Bereich III: Zwar dominiert die Cr_2O_3 -Schichtbildung, da aber die Alfreaktion (R17) möglich ist, wird Chromkarbid durch Oxid zersetzt (schnelle Entkohlung).

Bereich V : Die starke Entkohlung durch H_2O kann durch die CO-Freisetzung zu einer nicht schützenden Deckschicht aus Cr_2O_3 führen.

Nur im Bereich IV ist eine Art "Passivität" vorhanden. Eine dichte Cr_2O_3 -Schicht verhindert die schnelle Aufkohlung durch CH_4 .

Durch Berücksichtigung der Temperaturabhängigkeit der Stabilitäten der festen Verbindungen und der Gasbestandteile können die TEA-Diagramme für alle Temperaturen qualitativ abgeleitet werden.

Die Grenzlinien der Korrosionsbereiche sind nicht vorausberechenbar, da die kinetischen Daten der Reaktionen nicht bekannt sind. Brenner schlägt vor, durch die Einordnung der Ergebnisse von Korrosionsversuchen in die TEA-Diagramme eine empirische Festlegung vorzunehmen.

6.2 Ergebnisse zur Hochtemperaturkorrosion von IN 617 in verunreinigten Heliumatmosphären

6.2.1 Verhalten in $He-H_2(/H_2O)$

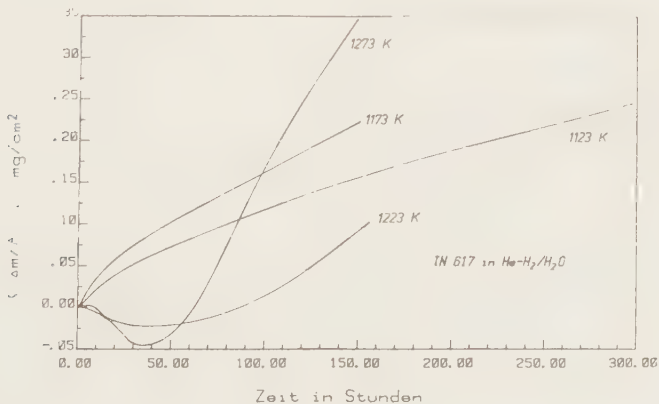


Abb.69: Ergebnisse der Gravimetrie in $He-H_2(/H_2O)$

In Abb.69 ist die flächennormierte Gewichtszunahme von IN 617 im $\text{He-H}_2(\text{H}_2\text{O})$ -Gasgemisch für vier verschiedene Temperaturen als Funktion der Zeit dargestellt.

Die Kurven für die beiden niedrigeren Temperaturen 1123 K und 1173 K zeigen den erwarteten Verlauf, wie er für die Oxidation bei Ausbildung einer deckenden Oxidschicht typisch ist. Die Ergebnisse der metallographischen Nachuntersuchung bestätigen dies.

Im Querschliff (Abb.70) ist deutlich eine dichte Cr_2O_3 -Oberflächenoxidschicht erkennbar, die eine große Anzahl globularer Metalleinschlüsse enthält. Darunter erstreckt sich eine Zone der inneren Oxidation in die Legierung, hervorgerufen durch die Ausscheidung länglicher Al_2O_3 -Partikel. Die Eindringtiefe dieser Zone ist an den Korngrenzen stark erhöht.

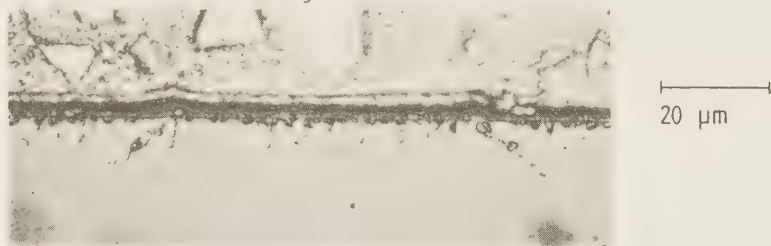


Abb.70: Querschliff nach 100 h bei 1123 K
in $\text{He-H}_2(\text{H}_2\text{O})$

Beide Temperaturen liefern ähnliche Korrosionserscheinungen, wobei natürlich die innere Oxidation und die Oxiddeckschicht bei 1173 K stärker ausgeprägt sind.

Die Karbidstruktur zeigt keine erkennbare Veränderung durch Reaktionen mit der Gasphase. Entsprechend der in Kap. 4.5.1 beschriebenen Karbidausscheidung, hervorgerufen durch die Wärmebehandlung, sind die Korngrenzen durchgehend mit Cr_{23}C_6 belegt. Im Korninneren liegt eine feindisperse Karbidverteilung vor. Nur in unmittelbarer Nähe der Werkstoffoberfläche deutet sich eine Auflösung der Korngrenzenbelegung an, ein Effekt, der auf die Chromverarmung infolge der Oxidbildung zurückzuführen ist.

Die gemessenen Gewichtsänderungen der Proben werden somit

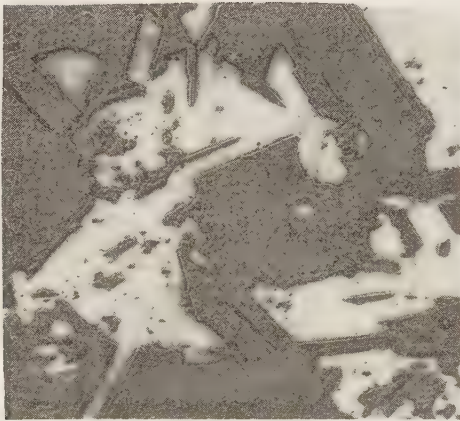
ausschließlich durch die Bildung der Oxideckschicht und die gleichzeitige innere Oxidation hervorgerufen. Das parabolische Zeitgesetz ist allerdings im betrachteten Bereich bis 300 h nicht erfüllt. In der Auftragung des Quadrates der flächennormierten Gewichtszunahme gegen die Zeit nimmt die Steigung mit der Versuchsdauer zu.

Ganz andere Kurvenzüge ergeben sich für 1223 K und 1273 K. Nach einem kurzzeitigen Anstieg erfolgt eine Gewichtsabnahme, die erst nach längeren Zeiten durch die Oxidation überkompensiert werden kann. Diese setzt sich letztlich mit einer der Temperatur entsprechenden Steigung durch.

Die während der Thermogravimetrie durchgeführte Analyse des Reaktionsgases beweist, daß die Gewichtsabnahme nicht eine Folge des Abdampfens von Chrom, Chromoxid oder Chromhydroxid ist, was aufgrund des hohen Dampfdruckes dieser Verbindungen vermutet werden könnte (/136/, /137/). Vielmehr kann eine Freisetzung von CO beobachtet werden, welches in dieser Atmosphäre nur durch die Reaktion mit dem Kohlenstoff der Probe gebildet werden kann. Bei beiden Temperaturen findet eine Entkohlung statt.

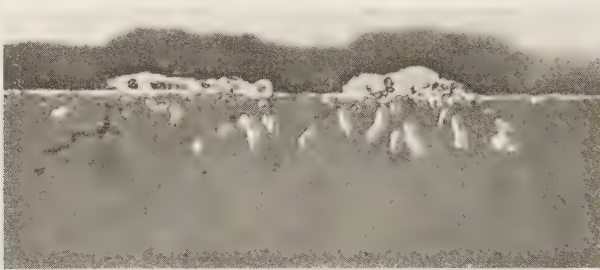
Für 1273 K kann diese als vollständig bezeichnet werden. An tiefgeätzten Proben sind weder die Korngrenzenbelegung noch Karbide im Korninneren mit Ausnahme der Titankarbonitride erkennbar. Die Oberfläche (Abb.71) ist etwa zu 50% mit Cr_2O_3 bedeckt. Das Chromoxid enthält, wie der Querschliff Abb.72 zeigt, Matrixeinschlüsse, die deutlich oberhalb der ursprünglichen Oberfläche zu finden sind. Nur unter den Cr_2O_3 -Inseln liegt Al_2O_3 in Form innerer Oxidationsteilchen vor. Daneben bildet Al_2O_3 einen dünnen, aber geschlossenen Oberflächenoxidfilm.

Ähnliche Erscheinungsformen des Korrosionsangriffs ist bei 1223 K zu finden. Der wesentliche Unterschied ergibt sich aus der Beobachtung, daß die Kohlenstoffabgabe hier nicht vollständig erfolgt. Abb.73 zeigt eine rasterelektronenmikroskopische Aufnahme einer mittels potentiostatischen Tiefätzens präparierten Probe. Im Werkstoffinneren liegt eine nicht beeinflusste Karbidstruktur vor, während im oberflächennahen



200 µm

Abb.71: REM-Aufnahme der Oberfläche von IN 617 nach 150 h in He-H₂(/H₂O) bei 1273 K, Cr₂O₃ erscheint dunkel, Al₂O₃ hell.



20 µm

Abb.72: Der unterschiedliche Korrosionsangriff bei 1273 K



200 µm

Abb.73: Tiefgeätzter Querschnitt von IN 617 nach 150 h bei 1223 K, Entkohlung am Rand

↑
entkohlter Bereich
↓

Bereich eine Karbidauflösung stattgefunden hat. Die Tiefe der dunkel erscheinenden, entkohlten Zone beträgt ca. 230 μm .

6.2.2 Verhalten in $\text{He-H}_2/\text{CH}_4$

In $\text{He-H}_2/\text{CH}_4$ liegt neben den auch in $\text{He-H}_2/(\text{H}_2\text{O})$ enthaltenen Komponenten Methan vor. Eine geänderte Korrosionskinetik sollte deshalb auf den Einfluß dieses Gasbestandteils zurückzuführen sein. In Abb.74 sind die kontinuierlich gemessenen Gewichtszunahmen als Funktion der Glühdauer aufgetragen. Die Kurven können wiederum paarweise behandelt werden.

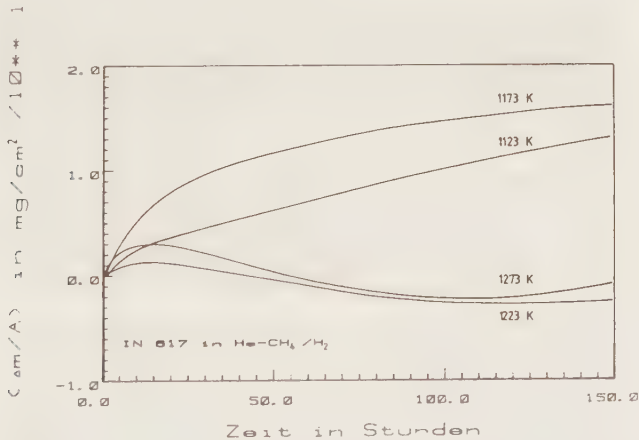
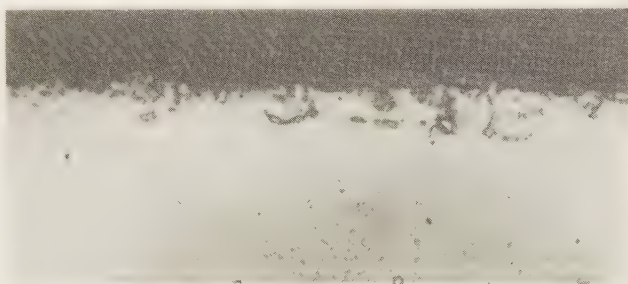


Abb.74: Ergebnisse der Gravimetrie in $\text{He-H}_2/\text{CH}_4$

Bei 1123 K und 1173 K findet man einen Angriff der Legierung ausschließlich durch Oxidationsreaktionen. Die tiefgeätzten Proben zeigen die für die reine Auslagerungsbehandlung typische Karbidstruktur, ohne Hinweis auf stattfindende Kohlungsreaktionen zu liefern. Der an der Werkstoffoberfläche ablaufende CH_4 -Zerfall führt, wie die Analyse des Reaktionsgases während der thermogravimetrischen Versuche zeigt, nur zu einer geringen Abreicherung dieser Komponenten (ca. 1 ppm bei 1173 K) und nimmt mit der Glühdauer zu. Die Geschwindigkeits-

erhöhung kann als Folge einer Cr_2O_3 -Bildung interpretiert werden, da die Zerfallsreaktion am Oxid beschleunigt erfolgt. Einen Eindruck von der entstehenden Oxidschichtmorphologie gibt Abb.75. An der Oberfläche bildet Cr_2O_3 eine mit sehr vielen Grundmetalleinschlüssen versehene Deckschicht, die innere Oxidation ist stark ausgeprägt und ragt an den Korngrenzen bevorzugt in das Werkstoffinnere. Eine Besonderheit ist die Anordnung der Al_2O_3 -Teilchen. Diese scheinen teilweise unter der Deckschicht zusammenzuwachsen. Als Konsequenz ist die starke Abnahme der Steigung der Meßkurve in Abb.74 für 1173 K zu verstehen, die dazu führt, daß die Kinetik der Oxidation besser mit dem logarithmischen als mit dem parabolischen Zeitgesetz beschrieben werden kann.



10 μm

Abb.75: IN 617 nach 150 h bei 1173 K in $\text{He-H}_2/\text{H}_2\text{O}$

Bei 1223 K und 1273 K weisen die thermogravimetrischen Messungen auf eine Entkohlung hin. Diese setzt im Vergleich zur $\text{He-H}_2(\text{H}_2\text{O})$ -Atmosphäre verzögert ein und führt zu einer langsamen Gewichtsabnahme, die in einem weiten Zeitintervall annähernd von der Oxidation kompensiert wird. Der im Gas gemessene CO-Gehalt nach der Reaktion mit der Legierung ist deutlich höher als die Abnahme der Methankonzentration und sinkt mit zunehmender Glühzeit. Bei 1273 K kann die Entkohlung als nahezu vollständig bezeichnet werden, die Karbidauflösung umfaßt die gesamte Probendicke von ca. 2 mm. In Abb.76 ist die Breite der entkohlten Zone nach 150 h bei 1223 K als dunkler Saum von ca. 230 μm erkennbar. Im Inneren der Probe sind die Korngrenzen weiterhin mit M_{23}C_6 -Karbiden belegt, eine Ver-

änderung ist nicht beobachtbar.



Abb.76: Entkohlte Zone
nach 150 h bei 1223 K
in He-H₂/CH₄

—
200 µm

Das Aussehen der Oberfläche ist für beide Temperaturen (1223 K und 1273 K) ähnlich. Das in He-H₂(/H₂O) ausgebildete, lokal unterschiedliche Oxidationsverhalten, das sich in der Existenz von sowohl mit Cr₂O₃ als auch mit Al₂O₃ bedeckten Bereichen äußert, tritt hier nicht auf. Man findet gleichmäßig über die gesamte Oberfläche verteilt, wulstartige Ausbeulungen von Grundmetall, die an der Phasengrenze zum Gas teilweise oder vollständig von Cr₂O₃ überwachsen sind. Abb.77 zeigt eine



Abb.77: Metallauswachsungen nach 150 h bei 1273 K

—
20 µm

lichtmikroskopische Aufnahme solcher Ausbeulungen. Darunter liegt eine gleichmäßige innere Oxidation mit langgestreckten Al_2O_3 -Teilchen vor. Im REM (Abb.78) zeigt die höhere Vergrößerung deutlich den direkten Kontakt der Auswachsungen zur Metallmatrix. Die Elementanalyse ordnet diesen Partikel die Legierungszusammensetzung zu. Die Oberfläche ist weitgehend zu Cr_2O_3 oxidiert, es finden sich aber auch deckschichtfreie Bereiche. Abb.79 illustriert die Gleichmäßigkeit der Verteilung dieser Ausbeulungen auf der Werkstoffoberfläche.



Abb.78: REM-Aufnahme
der Metallauswüchse
nach 150 h bei 1227 K

—
5 μm

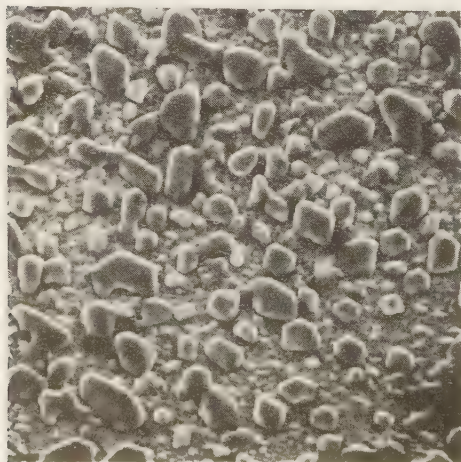


Abb.79: Oberfläche der
bei 1273K in $\text{He-H}_2/\text{CH}_4$
geglühten Probe nach
150 h

—
20 μm

6.2.3 Verhalten in He-CO/CO₂

In Abb.80 ist die Kinetik der Korrosionsreaktion anhand der Darstellung der auf die Fläche bezogenen Gewichtszunahme als Funktion der Zeit wiedergegeben. Die Gasphase enthält zusätzlich zu H₂O CO₂ als sauerstoffliefernde Gaskomponente. Das CO/CO₂-Verhältnis ergibt rechnerisch eine Sauerstoffaktivität, die nahezu mit dem Wert der beiden bisher behandelten Atmosphären gemäß der vorliegenden H₂/H₂O-Relation übereinstimmt. Demzufolge ist keine wesentliche Änderung der Oxidationsgeschwindigkeit zu erwarten. Andererseits erweist sich CO an Chromproben als Gasverunreinigung, die gleichzeitig oxidierend und aufkohlend wirkt.

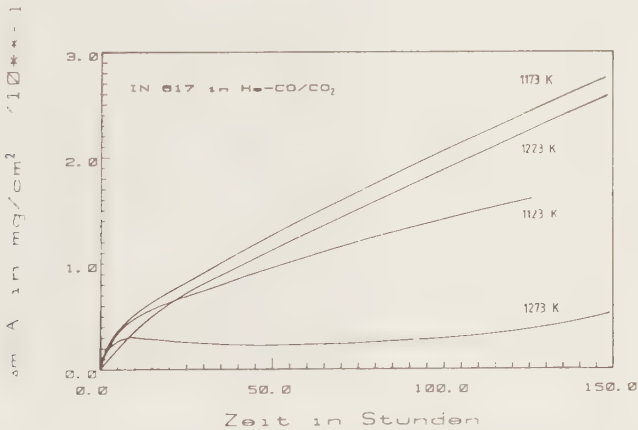


Abb.80: Ergebnisse der Thermogravimetrie in He-CO/CO₂

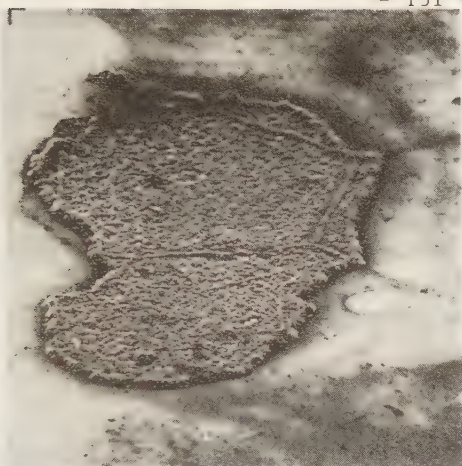
Beschränkt man sich zunächst auf die beiden tiefen Temperaturen 1123 K und 1173 K, so ergeben sich keine grundlegenden Unterschiede im Kurvenverlauf, verglichen mit den in He-H₂(/H₂O) und He-H₂/CH₄ erzielten Meßergebnissen. Bei beiden Temperaturen findet eine "normale" Oxidation statt. An der Probenoberfläche bildet sich Cr₂O₃ mit wenigen Grundmetalleinschlüssen. Bei 1123 K ist die innere Oxidation kaum ausgeprägt und deshalb nur an den Korngrenzen, wo sie tiefer ins Legie-

rungsinnere eindringt, deutlich erkennbar. Erst bei der um 50 K höheren Temperatur wird die Al_2O_3 -Bildung innerhalb der metallischen Matrix sichtbar (ca. 6 μm Tiefe). Die bevorzugte Ausscheidung an Korngrenzen ist weiterhin gegeben. Die Analyse der nach der Glühung vorliegenden Karbidverteilung im Vergleich zum wärmebehandelten Zustand liefert keine Anhaltspunkte für Ent- oder Aufkohlungsreaktionen.

Die Gewichtszunahme bei 1223 K liegt deutlich unter den für 1173 K gemessenen Werten. Dies allein deutet bereits auf eine stattfindende Entkohlung hin. Die licht- und rasterelektronenmikroskopischen Nachuntersuchungen von Schliffen liefern keine eindeutige Aussage. Die karbidbelegten Korngrenzen laufen bis unmittelbar an die Probenoberfläche, ohne eine erkennbare Veränderung zu zeigen. Damit können eventuelle Kohlungsreaktionen nur in einem geringen Umfang erfolgt sein. Die Oberfläche ist zum größten Teil mit einer dünnen Al_2O_3 -Schicht bedeckt. Cr_2O_3 taucht nur in Form einzelner "Inseln" auf (Abb.81). Eine innere Oxidation ist ausschließlich unter Cr_2O_3 -Deckoxid zu finden, welches zudem Grundmetalleinschlüsse enthält, die eine Ähnlichkeit mit den in $\text{He-H}_2/\text{CH}_4$ gefundenen Matrixausbeulungen besitzen. Die Al_2O_3 -Bildung in Form von Oberflächenoxid kann die reduzierte Gewichtszunahme erklären. Andererseits tritt nach den bisherigen Ergebnissen eine Al_2O_3 -Deckschicht immer verbunden mit einer Entkohlung auf.

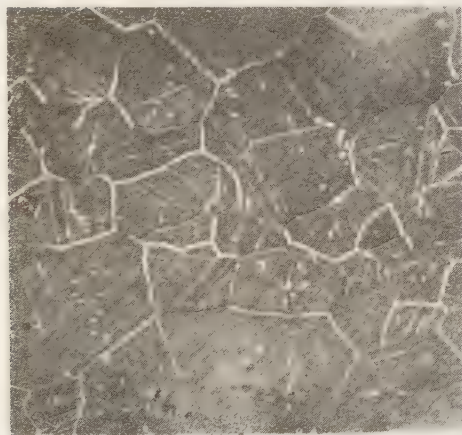
Die Meßkurve für 1273 K verläuft nach einer Gewichtszunahme während der ersten 10 h sehr flach. Die Sauerstoffaufnahme der Oxidation scheint die Gewichtsänderung durch Kohlenstoffabgabe auszugleichen. Ein Kurzzeitversuch mit 8 h zeigt, daß zu Beginn keine, oder zumindest keine wesentliche Entkohlung des Werkstoffes erfolgt. Die Karbidausscheidung ist nach dieser Zeit bereits abgeschlossen, eine Veränderung der Karbidstruktur liegt nicht vor.

Nach 150 h dagegen ist die Probe zumindest teilweise entkohlt. Abb.82 zeigt eine Tiefe des karbidfreien Saumes von 400 bis 600 μm . Ein Großteil der Oberfläche wird nicht von Cr_2O_3 sondern von Al_2O_3 bedeckt. Dieses ist von einzelnen Chromoxidinseln unterbrochen, unter denen sich das Aluminium in Form



50 μm

Abb.81: REM-Aufnahme
der Oberfläche nach
150 h bei 1223 K
in He-CO/CO₂:
Cr₂O₃ umgeben von
Al₂O₃



200 μm

Abb.82: Karbidstruktur
nach 150h in He-CO/CO₂
bei 1273 K

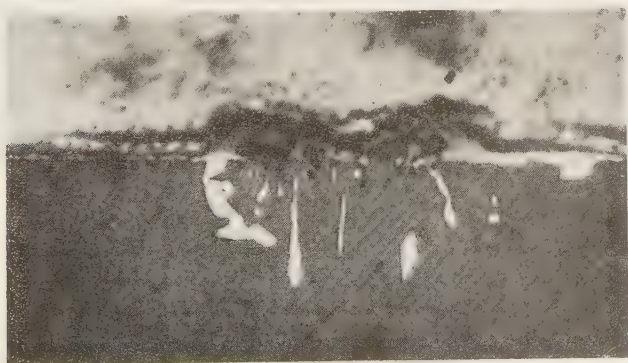


Abb.83: Cr₂O₃-Insel umgeben von Al₂O₃

10 μm

von inneren Oxidpartikeln ausscheidet (Abb.83). Das Cr_2O_3 enthält die bereits aus den Versuchen in $\text{He-H}_2/\text{CH}_4$ bekannten tropfenförmigen Grundmetallauswüchse. Mehrere Vergleichsmessungen* zeigen, daß der Grad der Entkohlung nach ca. 100 h durch den Anteil von Cr_2O_3 an der Probenoberfläche bestimmt wird. Bilden die Proben hauptsächlich Chromoxid, so ist dies mit einer nahezu vollständigen Entkohlung verbunden.

6.2.4 Verhalten in HHT-Helium ohne CH_4

Der wesentliche Unterschied zwischen der He-CO/CO_2 -Gas Mischung und HHT-He ohne CH_4 ist der H_2 -Anteil von 50 ppm in der zuletzt genannten Atmosphäre. Wasserstoff erweist sich bei den gasanalytischen Messungen an Reinsubstanzen als nicht reaktiv, doch seine Konzentration bestimmt über die chemischen Gleichgewichte die Kohlenstoff- und Sauerstoffaktivität des Gases. Dies führt abhängig von der Temperatur zu einer Veränderung der Korrosionskinetik, wie aus dem Vergleich der Meßkurven in Abb.84 mit den entsprechenden Auftragungen anderer Gasphasen hervorgeht.

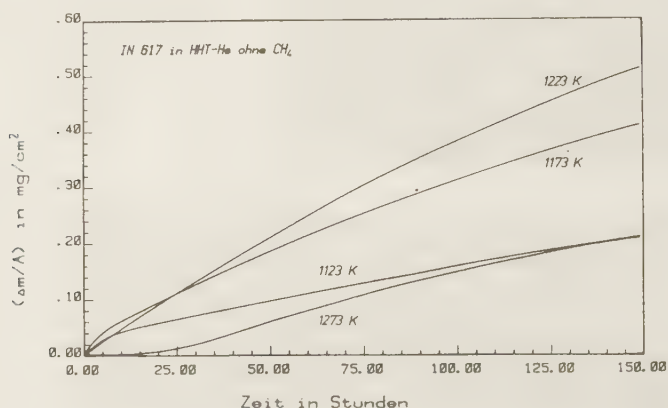


Abb.84: Ergebnisse der Thermogravimetrie in HHT-He o. CH_4

* Es wird zur besseren Übersichtlichkeit für jede Temperatur nur jeweils eine charakteristische Kurve wiedergegeben.

Für die Temperatur 1123 K ist der Unterschied zwischen dem Verlauf der auf die Oberfläche bezogenen Gewichtszunahme als Funktion der Zeit und der in He-CO/CO₂ ermittelten Kurve kleiner als die bei Thermogravimetrieversuchen übliche Streuung. Der Oxidschichtaufbau kann in beiden Atmosphären als identisch bezeichnet werden.

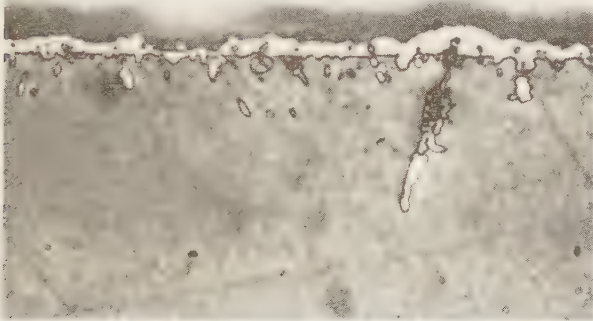
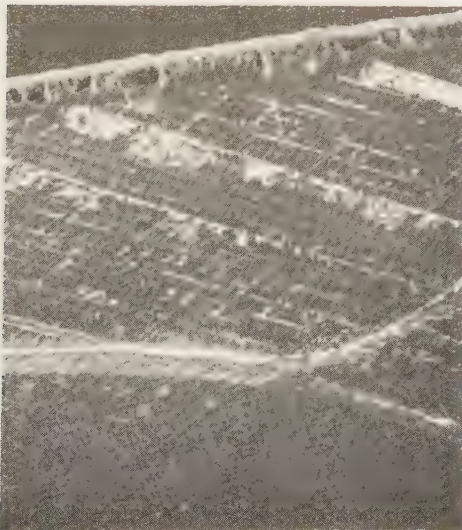


Abb.85: Querschliff einer Probe nach 150 h
bei 1173 K in HHT-He o. CH₄
10 µm



20 µm

Abb.86: Aufkohlung bei
1173K in HHT-He o. CH₄

Auf der Probenoberfläche findet man welliges, aber augenscheinlich dichtes Cr_2O_3 mit Grundmetalleinschlüssen, darunter deutet sich eine innere Oxidation an, die wiederum nur an Korngrenzen deutlich zu erkennen ist.

Die gleiche Schichtenfolge ergibt sich auch für 1173 K, nur daß sie aufgrund der erhöhten Temperatur wesentlich ausgeprägter vorliegt (Abb.85). Betrachtet man die Meßkurve in Abb.84, so erstaunt der Absolutwert der Gewichtsänderung. Die Zunahme der Probenmasse übersteigt deutlich die in den bisher behandelten Atmosphären ermittelten Werte. Abb.86 dokumentiert die Ursache für diesen Effekt. Unterhalb der Cr_2O_3 -Deckschicht, der Zone der inneren Oxidation und eines karbidfreien Saumes ist deutlich eine Aufkohlung zu erkennen, die sich in der verstärkten Ausscheidung von Karbiden im Korninneren und einer Verdickung der Belegung der Korngrenzen äußert. Das Ausmaß dieser Aufkohlung ist, wie auch der zusätzliche Gewichtseffekt erwarten läßt, sehr gering, die Tiefe der Zone erhöhten Karbidvolumenbruchteils sehr unterschiedlich und kleiner 80 μm .

Geht man auf höhere Temperaturen über, findet man einen geänderten Kurvenverlauf (Abb.84). Bei 1223 K und erst recht bei 1273 K zeigt sich ein verzögerter Anstieg, der auf eine Entkohlung hinweist. Die Untersuchung von tiefgeätzten Proben im REM bestätigt diese Vermutung. Bei 1223 K ist die Entkohlung gering und die Tiefe der Karbidauflösung uneinheitlich. An der Oberfläche bildet sich nur stellenweise Cr_2O_3 aus, daneben liegt Al_2O_3 als dünne Schicht vor. Bei 1273 K bedeckt das Aluminiumoxid nahezu die gesamte Oberfläche, Cr_2O_3 ist in der für diese Temperatur typischen Inselform zu finden. Die Entkohlung ist zwar weit in die Probe fortgeschritten, es liegt aber im Inneren immer noch Korngrenzenkarbid vor, so daß die Abgabe des Kohlenstoffs an die Gasphase nicht als abgeschlossen bezeichnet werden kann.

6.2.5 Verhalten in HHT-He

Die Analyse des Reaktionsgases bestätigt den während der Glühung stattfindenden CH_4 -Zerfall, dessen Ausmaß wesentlich von der Temperatur der Probenoberfläche abhängt. Typische Werte der CH_4 -Abreicherung sind 1 ppm für 1173 K, 2 ppm für 1223 K und 4 ppm für 1273 K. Bei 1123 K ist die Differenz zwischen den Methankonzentrationen im Gas vor und nach Überstreichen der Legierung kleiner als das Auflösungsvermögen der Analyseneinheit. In Abb.87 sind die flächennormierten Gewichtszunahmen für diese vier Temperaturen gegen die Zeit aufgetragen. Ein Vergleich mit Abb.84 (HHT-He o. CH_4) verdeutlicht unmittelbar den geringen Einfluß von CH_4 auf die Korrosionskinetik.

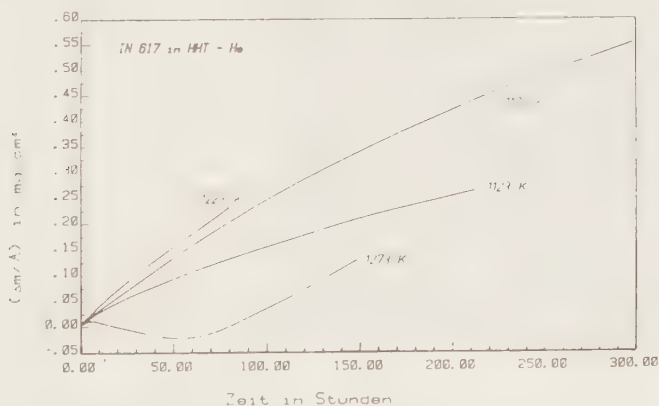


Abb.87: Ergebnisse der Thermogravimetrie in HHT-He

Die für die niedrigen Temperaturen 1123 K und 1173 K dargestellten Kurven können im Rahmen der üblichen Streuung in beiden Atmosphären als identisch eingestuft werden. Dies ist aufgrund des oben erwähnten geringen Umfangs der CH_4 -Spaltung verständlich. Ebenso wie in allen anderen verdünnten Gasphasen findet sich eine für diese Temperatur als charakteristisch zu bezeichnende Oxidschichtmorphologie. In Abb.88 ist diese in einer hochvergrößernden, lichtmikroskopischen Aufnahme deutlich erkennbar. Eine Cr_2O_3 -Schicht, die einen dichten,

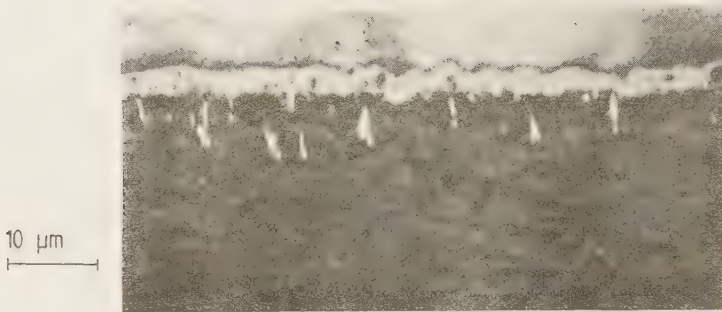


Abb.88: Oberflächenoxidation bei 1173 K in HHT-He



Abb.89: Verstärkte
Karbidausscheidung
durch Aufkohlung bei
1173 K in HHT-He



Abb.90: Lokal unterschiedliche Oxidation bei 1273 K

porenfreien Eindruck vermittelt, bedeckt die Oberfläche der Legierung. Globulare, mit der Metallmatrix farbgleiche Einschlüsse sind erkennbar, die laut ED-Analyse die Zusammensetzung der Legierung aufweisen. Unter dem Deckoxid liegt eine durch die Oxidation von Aluminium hervorgerufene Teilchenausscheidung vor. Die langgestreckten Partikel sind im Legierungsinnen senkrecht zur Oberfläche ausgerichtet, belegen aber bevorzugt Korngrenzen.

Ganz analog zu HHT-He ohne CH_4 zeigen die Proben, die bei 1173 K gegläht wurden, eine Aufkohlung. In Abb.89 ist die verstärkte intrakristalline Karbidausscheidung unmittelbar unterhalb der chromverarmten Zone sichtbar. Das Ausmaß der Aufkohlung ist gering, nach längeren Versuchszeiten scheint sich der zusätzliche Kohlenstoff gleichmäßig über die Probe zu verteilen. Dies macht deutlich, daß es sich um einen im Anfangsstadium der Korrosion ablaufenden Effekt handelt.

Die Kurven für 1223 K und 1273 K weisen auf eine Entkohlung hin. Für 1223 K liefert eine andere Messung sogar Gewichtszunahmen, die im gesamten Zeitbereich bis 150 h unter den für 1173 K bestimmten Werten liegen. Ein metallographischer Nachweis der Entkohlung bei 1223 K ist nicht eindeutig möglich. Der Umsatz dieser Reaktion ist zu gering.

Bei der um 50 K höheren Temperatur ergeben sich Zonen von massiver Karbidauflösung mit einer Ausdehnung von ca. 500 μm . Ein Vergleich dieser Beobachtung mit den Ergebnissen in HHT-He ohne CH_4 führt zu dem Schluß, daß CH_4 die Entkohlungskinetik nicht beeinflussen kann.

Die typische Oberflächenoxidation an Proben, die eine Entkohlung erfahren haben, ist in Abb.90 wiedergegeben. Neben Bereichen mit einem Oxidschichtaufbau, der dem niedrigeren Temperatur entspricht (rechte Seite in Abb.90), liegt Al_2O_3 als dünner Film vor. Generell nimmt der Al_2O_3 -Flächenanteil auf Kosten des Cr_2O_3 mit steigender Temperatur zu.

6.3 Diskussion unter Einbeziehung der Ergebnisse vorangestellter Kapitel und besonderer Berücksichtigung von Versuchen mit Temperatur- und Gasphasenänderung

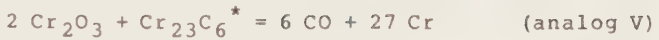
Neben den in 6.2 dargestellten, isothermen gravimetrischen Untersuchungen zum Korrosionsverhalten von IN 617 in jeweils einer Gasatmosphäre zeitunabhängiger Zusammensetzung wurden zur Bestätigung oder Verwerfung verschiedener Hypothesen zahlreiche Versuche mit Temperaturänderungen und/oder Gasphasenwechsel durchgeführt. Auf eine detaillierte Wiedergabe dieser Messungen wird verzichtet und nur die im Hinblick auf eine Bestätigung der folgenden Modellvorstellungen wichtigen Ergebnisse dargelegt. Die in anderen Laboratorien durchgeführten Korrosionsglühungen ergeben aufgrund sehr unterschiedlicher und teilweise nicht reproduzierbarer Versuchsführung ein weites Spektrum von sogar widersprüchlichen Phänomenen, so daß ein Vergleich nicht sinnvoll erscheint. Grundlage der Diskussion sind deshalb im wesentlichen die im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Versuche.

6.3.1 Drei Temperaturbereiche der Korrosion

Die Ergebnisse sowohl der Reinsubstanzenglühungen als auch der Thermogravimetrie in den hochverdünnten Gasen zeigen einen starken Einfluß der Temperatur auf das Korrosionsgeschehen. Dieser wird nicht nur durch die Temperaturabhängigkeit der Kinetik bestimmter Reaktionen hervorgerufen, vielmehr ergibt sich eine Veränderung im Reaktionsgeschehen, die auf einem thermodynamischen Einfluß beruht. Bei Überschreiten einer bestimmten Temperatur wird eine vorher verbotene Reaktion möglich (oder umgekehrt). Als Verunreinigungs-komponente, die in dieser Hinsicht eine Schlüsselstellung einnimmt, ist CO zu betrachten, worauf sowohl die CO-Bildung bei der Entkohlung von IN 617, als auch die CO-Abreicherung an Chrom (Abb.62) hinweist.

In Abb.91 ist der Gleichgewichtsdruck von CO als Funktion der

Temperatur für die Reaktion



dargestellt. Die einzelnen Kurven beziehen sich auf verschiedene Werte für die Chromaktivität. Ansprechend der hohen stöchiometrischen Äquivalenzzahl von Cr im Karbid, ist die Abhängigkeit beachtlich.

Die Aktivität von Chrom in IN 617 ist nicht bekannt. Messungen von Mazandarany und Pehlke /138/ zu den thermodynamischen Eigenschaften von Chrom unter anderem in binären Ni-Cr-Legierungen geben erste Hinweise. Mit Hilfe eines Festelektrolyten konnte a_{Cr} im Temperaturbereich von 900 °C bis 1300 °C bestimmt werden. Für die weitere Betrachtung wichtig ist das Ergebnis, daß bei 25 At% Cr - das entspricht der Konzentration in IN 617 - ein Aktivitätskoeffizient von 1 vorliegt. Bei kleineren Konzentrationen ergibt sich eine negative, bei größeren eine positive Abweichung vom Raoult'schen Gesetz. Als gute Näherung kann deshalb für IN 617 der Molenbruch von Chrom gleich der Aktivität gesetzt werden.

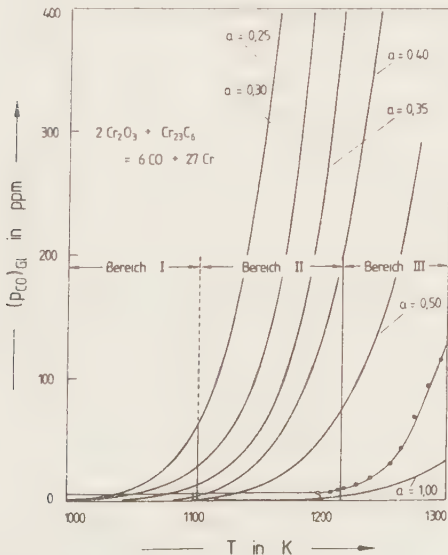


Abb.91: Einteilung in drei Temperaturbereiche

* Cr_{23}C_6 ist nach Kap.4 das stabilste Karbid

Gemäß dem Verlauf des Gleichgewichts-CO-Wertes für $a_{Cr}=0,25$ in Abb.91 ist somit eine Bildung von $Cr_{23}C_6$ und Cr_2O_3 aus CO bei einem vorgegebenen Partialdruck von 60 ppm* erst nach Unterschreiten einer Grenztemperatur von ca. 1105 K möglich. Die gasanalytisch an Chrom ermittelte CO-Abreicherung bei 1273 K ist eine Folge der hohen Cr-Aktivität. Meßbare Konzentrationsänderungen zeigen sich bereits bei Temperaturen von 900 K, was die große Geschwindigkeit dieser Reaktion beweist. Der hohe CO-Gehalt des Reaktorheliums gekoppelt mit der schnellen Kinetik unterstreicht die Bedeutung der gleichzeitigen Oxid- und Karbidbildung durch CO. Ob der freigesetzte Kohlenstoff direkt zum Karbid weiterreagiert oder in die Legierungsmatrix eingebaut wird und dort mit den bereits vorhandenen Karbiden im Gleichgewicht steht, ist für die Thermodynamik der Reaktion unerheblich. Die vorliegenden Korrosionsprodukte weisen auf den zuletzt genannten Mechanismus hin. Sowohl eine fortgesetzte Karbidausscheidung als auch die Bildung von Chromoxid führen nicht nur zu einer kinetischen Behinderung der Reaktion, sondern erniedrigen durch Verminderung der Cr-Oberflächenaktivität die thermodynamische Grenztemperatur erheblich. Der Bereich bis zu dieser Grenztemperatur sei als Bereich I definiert. Die isothermen Gravimetrieversuche wurden ausnahmslos bei höheren Temperaturen durchgeführt.

Die CO-Abreicherung an IN 617 erfolgt ausschließlich während des Aufheizvorganges und wird auch von Krompholz u. M. /16/ berichtet.

Der Temperaturbereich II ist gekennzeichnet durch die Nichtveränderung des Kohlenmonoxidgehaltes des Gases. Für IN 617 liegen die beiden Meßtemperaturen 1123 K und 1173 K in diesem Bereich. Gleichbedeutend ist die Aussage, daß nach Verlassen von Bereich I durch Erhöhung der Temperatur die Rückreaktion in Form einer CO-Produktion aus Karbid und Oxid nicht einsetzt.

Zur Messung der CO-Freisetzung wurde eine Probe in HHT-He bei

* Partialdruckangaben in ppm beziehen sich auf einen Gesamtdruck von 1 bar.

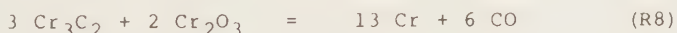
900 °C geglüht. Anschließend erfolgte ein Wechsel der Gasatmosphäre zu He-H₂/(H₂O) und eine Erniedrigung der Temperatur um 50 °C. Erhöht man nun stufenweise die Glühtemperatur bei gleichzeitiger Analyse des Reaktionsgases, so kann die Zunahme des CO-Gehaltes ermittelt werden. Die Versuchsbedingungen, wie Gasdurchfluß und Größe der Probenoberfläche, wurden so gewählt, daß die CO-Konzentration annähernd mit dem Gleichgewichtswert übereinstimmen sollte. Das Ergebnis dieser Messung ist in Abb.91 eingetragen. Die Werte können durch eine Kurve beschrieben werden, die einer Chromaktivität von 0,75 entspricht.

Die genauere Betrachtung dieses Sachverhaltes sei zunächst zurückgestellt. Der experimentelle Befund läßt sich anschaulich so interpretieren, daß die Reaktion von Cr₂O₃ und Cr₂₃C₆ (bzw. gelöstem Kohlenstoff) unter Freisetzung von CO nur bei Temperaturen ablaufen kann, die die Bildung von Chrom mit einer Mindestaktivität von 0,75 ermöglichen.

Damit sind die Grenztemperaturen des Bereiches II festgelegt. Die untere Grenze kann thermodynamisch als die Temperatur berechnet werden, unterhalb der eine CO-Abreicherung durch die kombinierte Oxid/Karbid-Bildung möglich ist. Die obere Grenze wird durch die Temperatur repräsentiert, die den Beginn der CO-Freisetzung darstellt. Dazwischen ist keine Veränderung des CO-Gehaltes zu erwarten.

Als Bereich III sei das Temperaturintervall definiert, welches durch eine Instabilität von Cr₂₃C₆ neben Cr₂O₃ charakterisiert ist.

Für reines Chrom wird selbst bei 1000 °C Bereich III noch nicht erreicht, wie die gasanalytischen Messungen in Kap. 5.2.5 zeigen. Dennoch wird bei der Umwandlung von Cr₃C₂ kein Cr₂O₃ sondern nur Cr beobachtet (5.2.4). Dieser scheinbare Widerspruch klärt sich durch Abb.92. Der Gleichgewichts-CO-Partialdruck der Reaktion



bei 1273 K beträgt etwa 130 ppm und ist somit entschieden

höher als bei der analogen Reaktion des Cr_{23}C_6 .

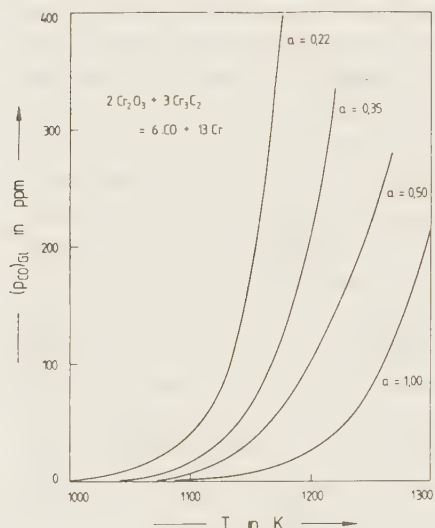


Abb.92: CO-Gleichgewichtspartialdruck der Reaktion von Cr_2O_3 mit Cr_3C_2 unter CO-Bildung

Die Festlegung der Übergangstemperatur zwischen Bereich II und III erfordert eine nähere Betrachtung des Reaktionsmechanismus. Die in Abb.91 dargestellten Ergebnisse verdeutlichen, daß in Übereinstimmung mit den Beobachtungen von Graham (/139/, /140/) bei 950 °C der CO-Gleichgewichtswert kleiner ist, als der Sollwert des HHT-Testgases. Dennoch weist die Thermogravimetrie auf eine stattfindende, wenn auch sehr langsame Entkohlung hin. Ein Kontrollversuch mit schrittweise erhöhter Temperatur zeigt, daß bei 950 °C eine auf Entkohlung zurückzuführende Gewichtsabnahme erfolgt, ohne daß bereits eine CO-Zunahme meßbar ist.

Der Beginn der Entkohlungsreaktion ist damit nicht eindeutig durch den CO-Partialdruck des Gases definiert. Dies kann als Folge der erhöhten Cr-Aktivität der Reaktion interpretiert werden. Reagiert Kohlenstoff der Legierung mit Oxid, so wird das freigesetzte Cr von der Metalloberfläche in die Legierung diffundieren und somit seine Aktivität erniedrigen. Die Reaktion ist gemäß Abb.91 aber nur solange umkehrbar, wie Cr mit der erhöhten Aktivität zur Verfügung steht. Der Umfang der

Rückreaktion richtet sich nach dem Verhältnis der Geschwindigkeiten der Umsetzung von Chrom mit CO und des Abtransportes von Cr im Metall. Durch die geringen Verunreinigungskonzentrationen ist die Rückreaktion im Vergleich zu massiven Gasen gehemmt. Die klassische Voraussetzung für ein dynamisches Gleichgewicht, hinreichend schnelle Geschwindigkeiten in beide Richtungen, ist nicht erfüllt.

Die Beobachtung einer in allen CO-haltigen Atmosphären verringerten Entkohlungskinetik deutet auf einen Einfluß der Rückreaktion hin, die zu einer teilweisen Kompensation der CO-Freisetzung führt.

In Analogie zu den Potential- p_H -Diagrammen der elektrolytischen Korrosion, wo die Berechnung des zu einem gegebenen p_H -Wert sinnvollen Grenzpotentials (z.B. einer Metallauflösung) durch eine aus kinetischen Abschätzungen folgende Festlegung der Ionenkonzentration möglich wird, sollte die Grenztemperatur zwischen Bereich II und III durch Vorgabe eines kritischen CO-Wertes der Entkohlungsreaktion ermittelt werden. Ordnet man dieser Größe den Wert 10 ppm zu, so ergibt sich die in Abb.91 eingezeichnete Unterteilung:

Bereich I	T kleiner 1105 K
Bereich II	T zwischen 1105 K und 1215 K
Bereich III	T größer 1215 K

6.3.2 Zum Korrosionsgeschehen im Temperaturbereich II

6.3.2.1 Oxidation

Da definitionsgemäß im Temperaturbereich II keine Veränderung des CO-Gehaltes stattfinden sollte, sind ausschließlich die Gaskomponenten H_2O , CH_4 und CO_2 als reaktiv anzusehen. Die Bedeutung von CO_2 neben H_2O für die Oxidation wurde bereits in Kap.5 anhand der gasanalytischen Messungen an Cr und Cr_2C_3

unterstrichen. Durch thermogravimetrische Versuche an IN 617 bei Wechsel zwischen CO_2 -freien und CO_2 -haltigen Gasphasen kann der Einfluß dieser Komponente auf die Oxidationskinetik nochmals verdeutlicht werden.

Zusammenfassend läßt sich die Wirkung von CO_2 folgendermaßen darstellen: Beim Übergang von einer nur H_2O als sauerstoffabgebende Komponente enthaltenden Atmosphäre auf eine Gasphase, in der zusätzlich CO_2 vorhanden ist, ergibt sich eine Erhöhung der Geschwindigkeit der Sauerstoffaufnahme, die umso ausgeprägter auftritt, je kleiner die Gewichtszunahme bis zum Wechsel ist. Liegt bereits eine dichte Cr_2O_3 -Schicht infolge der Oxidation vor, wird keine Veränderung der Kinetik (weder durch Zugabe noch durch Wegnahme von CO_2) beobachtet.

Der Einfluß von CO_2 ist somit im Übergangsoxidationsbereich zu suchen. Messungen zum Übergang von linearer zu parabolischer Oxidation von Chrom in $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}$ -Gemischen wurden von Grace und Kassner /141/ ausgeführt.

Im Gegensatz zu an anderen Oxiden gewonnenen Ergebnissen (z.B./142/) ist die im ersten Zeitbereich der Oxidation geschwindigkeitsbestimmende Phasengrenzreaktion von der Defektstruktur des Cr_2O_3 unabhängig. Die lineare Zunderkonstante k_1 und der Wasserdampfdruck $p_{\text{H}_2\text{O}}$ sind über die Beziehung (6.1)* verknüpft.

$$k_1 = \text{konst. } p_{\text{H}_2\text{O}}^{1/3} \quad (6.1)$$

Ein Vergleich mit den in $\text{Ar-H}_2/\text{H}_2\text{O}$ gemessenen parabolischen Zunderkonstanten zeigt, daß rechnerisch die Gewichtszunahme nach etwa einer Minute mit einer Geschwindigkeit erfolgt, die der zeitunabhängigen Phasengrenzreaktion gleichzusetzen ist. Das heißt, in diesem Gas ist der Einfluß der Oberflächenreaktion gering und nur auf einen kurzen Anfangszeitraum begrenzt.

* Nach Grabke /122/ ist eine $p_{\text{H}_2\text{O}}^{1/3}$ -Abhängigkeit nicht zu erwarten. Eine Abschätzung mit der von ihm vorgeschlagenen Beziehung $v = k a_0^{-m} p_{\text{H}_2\text{O}}$ führt aber nur auf ein zahlenmäßig verschiedenes Ergebnis.

Rechnet man die von Grace und Kassner /141/ mitgeteilten Werte mit Hilfe Gl.(6.1) auf die HHT-Spezifikation um, so ergibt sich für k_1 die Größe $6,5 \cdot 10^{-7} \text{ kg/m}^2\text{s}$ für 900°C .

Gleichzeitig ist aber der Sauerstoffantransport im Gas durch Diffusion und Konvektion begrenzt. Da nach den Rechnungen zur Diffusionsgrenzschicht in 5.1.2.3 eine nahezu vollständige Komponentenverarmung durch die maximale Gasdiffusion möglich ist, kann das Sauerstoffangebot vereinfacht durch die aufgrund der erzwungenen Konvektion antransportierte Gasmenge abgeschätzt werden. Dies führt auf eine maximale Gewichtszunahme an Sauerstoff pro Zeit- und Flächeneinheit:

$$k_1'(10 \text{ ppm H}_2\text{O}) = 8,9 \cdot 10^{-9} \text{ kg/m}^2\text{s}$$

$$k_1''(6 \text{ ppm CO}_2) = 6,3 \cdot 10^{-9} \text{ kg/m}^2\text{s}$$

Das Sauerstoffangebot ist so gering, daß unter den experimentellen Gegebenheiten die Phasengrenzreaktion sicherlich nicht geschwindigkeitsbestimmend sein kann.

Damit wird die Rolle des CO_2 verständlich. Ist nur H_2O als Sauerstofflieferant der Oxidation vorhanden, so wird die durch den Gastransport beeinflusste Oxidation eine längere Zeitdauer beanspruchen und langsamer erfolgen, als wenn zusätzlich CO_2 in der umgebenden Atmosphäre vorliegt. Ein einheitliches, einfaches Zeitgesetz ist nicht zu erwarten, da einerseits die unedlen Legierungselemente an der Übergangsoxidation beteiligt sind, andererseits die Cr_2O_3 -Keimbildungs- und Wachstumsprozesse zu lokal unterschiedlicher Bedeckung führen.

Ein Vergleich der in den fünf verdünnten Gasmischungen ermittelten ThermogravimetrieKurven bestätigt diesen Einfluß des Gastransportes.

Tab.10 gibt die Werte der nach 150 Stunden bei 850°C erhaltenen Gewichtsänderung wieder. Eine deutliche Zweiteilung in CO_2 -freie und CO_2 -haltige Atmosphären ist erkennbar, die Meßkurven innerhalb jeder Klasse können im Rahmen der Streuung als identisch betrachtet werden.

Tab.10: Flächennormierte Gewichtszunahme
nach 150 h in $10^{-2} \text{ kg/m}^2\text{s}$

Gasphase:	Gewichtszunahme:
He-H ₂ (/H ₂ O)	0,15
He-H ₂ /CH ₄	0,14
He-CO/CO ₂	0,18
HHT-He o. CH ₄	0,20
HHT-He	0,20

Die Feststellung, daß nach Ausbildung einer dichten Schicht kein CO₂-Einfluß auf die Oxidationskinetik existiert, ist eine Folge der Geschwindigkeitskontrolle durch die Festkörperdiffusion im Oxid. Nach dem in Kap.3 beschriebenen Fehlordnungsmodell ist diese als weitgehend unabhängig vom Sauerstoffpartialdruck der Gasphase zu betrachten. Zudem liefert die Messung der Sauerstoffaktivität der verunreinigten Heliumatmosphären mit der ZrO₂-Sonde Werte, die denen des Ar-H₂/H₂O-Gemisches sehr nahe kommen. Damit sollte, sobald eine ausreichend dicke Cr₂O₃-Schicht vorhanden ist, die weitere Oxidation unabhängig von der Verdünnung des Gases sein, da dann der Sauerstoffantransport ausreichend schnell ist, um eine stationäre Sauerstoffaktivität an der Phasengrenze zum Gas aufzubauen, die mit der H₂/H₂O-Gleichgewichtsaktivität vergleichbar ist.

In Abb.93 ist das Quadrat der flächennormierten Gewichtszunahme von IN 617 in HHT-He o. CH₄ bei 850 °C gegen die Zeit aufgetragen. Die eingezeichnete Steigung repräsentiert die in Ar-H₂/H₂O ermittelte parabolische Zunderkonstante. Nach ca. 80 Stunden wird das parabolische Zeitgesetz mit der im unverdünnten Gas ermittelten Steigung erfüllt. Die gleiche Aussage gilt für He-CO/CO₂ und HHT-He. Nur die beiden CO₂-freien Atmosphären erfüllen das parabolische Zeitgesetz im betrachteten Versuchszeitraum nicht, da die Ausbildung einer kompakten, dichten Deckschicht längere Zeit in Anspruch nimmt.

Die Ausdehnung des Übergangsoxidationsbereiches auf mehr als

100 Stunden ist somit nur eine Folge der apparativ bedingten Möglichkeiten. Bei den im HTR vorliegenden hohen Strömungsgeschwindigkeiten sollte dieser Effekt weitaus geringer sein. Das Oxidationsgeschehen läßt sich in dem für lange Einsatzzeiten wesentlichen stationären Zustand durch die in Kap.3 dargelegten Modelle zur Oxidation von Ni-Cr-Al-Legierungen nach Giggins und Pettit /58/ und zur Fehlordnung von Cr_2O_3 nach Kofstad und Lillerud (/65/-/69/) beschreiben.

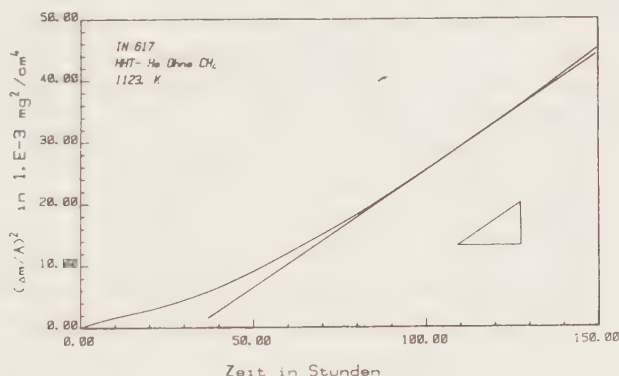


Abb.93: Parabolische Auftragung der flächennormierten Gewichtszunahme als Funktion der Zeit für 1123 K am Beispiel des HHT-He o. CH_4

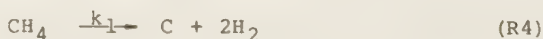
Eine Betrachtung der für 900 °C gemessenen Gravimetriekurven führt auf ähnliche Ergebnisse. Die erhöhte Festkörperdiffusion bewirkt eine zeitliche Verschiebung des Übergangs zum parabolischen Zeitgesetz. Anstelle einer Klassifizierung der verdünnten Gase in CO_2 -freie und CO_2 -haltige Atmosphären ist eine Aufgliederung in drei Gruppen durchzuführen, da für HHT-He mit und ohne Methan eine in He- CO/CO_2 nicht beobachtete Aufkohlung stattfindet, die für eine erhöhte Gewichtszunahme verantwortlich ist.

6.3.2.2 Aufkohlung

Die hohe, dem CH_4/H_2 -Verhältnis zuzuordnende Kohlenstoffaktivität legt die Vermutung nahe, Aufkohlungsreaktionen der Gaskomponente CH_4 zuzuschreiben. Gasphasenwechsel in dem hier betrachteten Temperaturbereich II zwischen CH_4 -freien und CH_4 -haltigen Atmosphären zeigen - unabhängig vom Zustand der Oxidschicht - keine Beeinflussung der Gewichtsänderungsgeschwindigkeit. Damit konform sind die Ergebnisse der gasanalytischen Messungen, die verdeutlichen, daß der durch den CH_4 -Zerfall freiwerdende Kohlenstoff vollständig zu CO weiterreagiert. Der Einfluß von CH_4 auf die Oxidationskinetik kann damit als indirekt bezeichnet werden, hervorgerufen durch den Verbrauch von Sauerstoff des Reaktionsgases. Da der CH_4 -Zerfall im betrachteten Temperaturbereich langsam erfolgt, ist dieser Effekt gering.

Eine Begründung für die Unwirksamkeit von CH_4 als aufkohlende Gaskomponente findet sich in einer von Williams, Möller und Grabke veröffentlichten Arbeit /143/ über die stationäre Kohlenstoffaktivität in strömenden $\text{H}_2/\text{H}_2\text{O}/\text{CH}_4$ -Gasgemischen.

Die stationäre Kohlenstoffaktivität ergibt sich aus dem dynamischen Gleichgewicht von C-Abgabe und -Aufnahme. Ist für die Freisetzung von Kohlenstoff ausschließlich CH_4 verantwortlich und erfolgt die Umsetzung zu CO durch H_2O gemäß den Reaktionsgleichungen



so läßt sich in Analogie zur Berechnung in /143/ unter der Voraussetzung der Gültigkeit der in Kap. 5.3 für verdünnte Gase angenommenen Geschwindigkeitsgleichungen folgende Beziehung ableiten:

$$(a_{\text{C}})_{\text{S}} = (a_{\text{C}})_{\text{G1}} / (1 + (k_2/k_1)(p_{\text{H}_2\text{O}}/p_{\text{H}_2}^3)) \quad (6.2)$$

$(a_C)_S$ ist die stationäre Kohlenstoffaktivität, $(a_C)_{G1}$ die Gleichgewichtsaktivität der Reaktion (R4) und k_2/k_1 das Verhältnis der Geschwindigkeitskonstanten.

Für Nickel wird in /143/ für k_2/k_1 ca. 10^3 angegeben. Eine überschlägige Berechnung mit diesem Zahlenwert liefert eine Verminderung von $(a_C)_{G1}$ um mehr als 11 Größenordnungen. Zwar ist dieses Ergebnis physikalisch unsinnig, da bei einer so drastischen Reduzierung die Rückreaktion von (R12) eine maßgebliche Rolle spielen sollte, es zeigt aber anschaulich die Konsequenz der stark unterschiedlichen Geschwindigkeiten von Auf- und Entkohlungsreaktion. Die stationäre Kohlenstoffaktivität der verdünnten Gase kann in guter Näherung mit dem Gleichgewichtswert von (R12) charakterisiert werden.

Dies gilt natürlich nur solange, wie die Sauerstoffaktivität an der Festkörperoberfläche nicht reduziert wird. Die vorher diskutierte, gastransportbeeinflusste Übergangsoxidation kann somit zu einer Aufkohlung durch CH_4 führen. Die Geschwindigkeit dieser Reaktion sollte allerdings bis zur Ausbildung einer durch Festkörperdiffusion kontrollierten Deckoxidschicht nur einen geringfügigen Effekt hervorrufen.

Die Ausscheidung von Kohlenstoff in Form von Graphit, die in /144/ berichtet wird, kann als eine Folge einer extremen H_2O -Verarmung verstanden werden. Gleiches gilt für die Umwandlung von Chromoxid in Karbid, die nach /145/ auch unter massiven Bedingungen stark gehemmt abläuft.

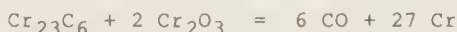
Die in den beiden Gasen HHT mit und ohne CH_4 beobachtete, geringfügige Aufkohlung ist auf die Gaskomponente CO zurückzuführen und der Übergangsoxidation zuzuordnen. Dieses Phänomen kann mit Hilfe der Theorie der "CO-Isobaren" gut verstanden werden und wird deshalb in diesem Zusammenhang erneut aufgegriffen (siehe Kap. 6.3.4.3). Die Ausbildung einer dichten Oxidschicht führt selbst bei starker H_2O -Abreicherung zum Stillstand der Aufkohlungsreaktion, da nach Meurer und Schmalzried /146/ Kohlenstoff in Oxiden nur gering löslich und beweglich ist. Damit ist die Kohlenstoffaufnahme des Werk-

stoffs auf die Zeitdauer beschränkt, in der die Oberfläche nicht vollständig bedeckt ist*.

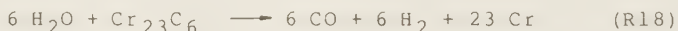
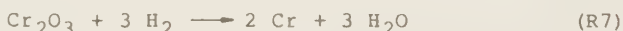
Der Widerstand einer einmal ausgebildeten Oxidschicht gegen Kohlungsreaktionen im technischen Anwendungsfall wird im wesentlichen von Morphologie, Haftung und Ausheilvermögen bestimmt /148/.

6.3.3 Zum Korrosionsgeschehen im Temperaturbereich III

6.3.3.1 Mechanismus der Reaktion



Nach einer von Brenner vorgeschlagenen Modellvorstellung ist obige Reaktion, die in Analogie zur Definition des Alf-Punktes im folgenden als Alf-Reaktion bezeichnet wird, gasphasenkatalysiert. Die Zersetzung von Chromkarbid und Chromoxid erfolgt lokal getrennt, wobei die Diffusion von H_2 und H_2O im Zwischenraum den Reaktionsumsatz aufrechterhält. Mit dem Formalismus chemischer Gleichungen kann diese Vorstellung folgendermaßen wiedergegeben werden:



Die Bruttoreaktion aus (R18) und $2 \cdot (\text{R7})$ ist die Alfreaktion. Bei den im Rahmen dieser Arbeit durchgeführten Korrosionsexperimenten konnte auch bei niedrigen Temperaturen keine Bildung von Chromkarbid an der Werkstoffoberfläche beobachtet werden. Aufkohlungsvorgänge, die nur in sehr geringem Umfang ablaufen, führen vielmehr zu einer Erhöhung der Kohlenstoffkonzentration im Randbereich der Legierung und somit zu einer verstärkten Karbidausscheidung. Umgekehrt ist deshalb hier unter der Alfreaktion die Umsetzung von durch Festkörperdiffusion im Metall

* Zitat aus /147/: "...ein nasser Versuchsbeginn scheint Aufkohlungseffekte unterdrückt zu haben."

antransportierten Kohlenstoff mit Cr_2O_3 zu CO an der Phasengrenze Legierung/ Cr_2O_3 zu verstehen. Die bereits mehrfach erwähnte Barrierewirkung einer Deckschicht verhindert eine Entkohlung, sobald das Oxid die Werkstoffoberfläche vollständig bedeckt. In $\text{Ar-H}_2/\text{H}_2\text{O}$ voroxidierte Proben zeigen in verunreinigtem Helium bei kontinuierlicher Temperaturerhöhung weit über den Alfpunkt hinaus keine CO-Freisetzung. Die Oxiddeckschicht bleibt unbeeinflusst, ein "Absprengen" durch CO-Bildung an der inneren Phasengrenze ist nicht beobachtbar.

Nicht mit dem von Brenner (/133/, /134/) vorgeschlagenen Modell zu vereinbaren ist die experimentelle Beobachtung, daß die Alfreaktion auch in H_2 -freier Atmosphäre ohne erkennbare Geschwindigkeitsbeeinflussung ablaufen kann. Wird eine bei Temperaturen unterhalb des Alfpunktes in HHT-He korrodierte IN 617 - Probe nach Wechsel der Gasphase auf He-CO/CO_2 aufgeheizt, findet man den erwarteten CO-Anstieg, gekoppelt mit einer Gewichtsabnahme. Die als Begründung für das Postulat einer gasphasenkatalysierten Reaktion benützte Aussage, eine hohe Geschwindigkeit könne nicht durch eine direkte Reaktion zweier Festkörper erklärt werden, erscheint wenig stichhaltig, da auch in anderem Zusammenhang von einer Erhöhung der Reaktionsgeschwindigkeit bei Auftreten von Dreiphasengrenzen Oxid/Metall/Gas berichtet wird (z.B. /126/).

Die an der Oberfläche entkohlender Proben beobachteten wulstartigen Metallauswüchse (z.B. Abb.79) führen auf eine Interpretation der Alfreaktion als Festkörperreaktion.

In Abb.94 werden die Stadien der Entstehung dieser Ausbeulungen schematisch dargestellt. Die eingekreisten Bereiche sind die Stellen, an denen die Cr_2O_3 -Reduktion durch C stattfindet. Voraussetzung ist die Existenz einer Dreiphasengrenze zwischen Oxid (schraffiert), Matrix mit gelöstem Kohlenstoff und Gas (1). Dort findet die Bildung von CO und Cr durch Reduktion von Cr_2O_3 statt. Die Chromfreisetzung verschiebt den Reaktionsort nach außen (2),(3). Der Kontakt mit der Legierungsmatrix ermöglicht einen Konzentrationsausgleich mit dem Grundmetall. Die Bildung von Oxidkeimen an den unbedeckten Oberflächen vervielfältigt die Anzahl der Reaktionsorte

(4),(5) und erhöht so die Geschwindigkeit der Chromentstehung aus Cr_2O_3 (6). Die Alfreaktion kommt zum Erliegen, wenn die Probe entkohlt ist bzw. die durch die Diffusion in der Legierungsmatrix kontrollierte Geschwindigkeit des Kohlenstoffantransportes zu gering ist, um die Ausbildung einer Oxideckschicht zu verhindern.

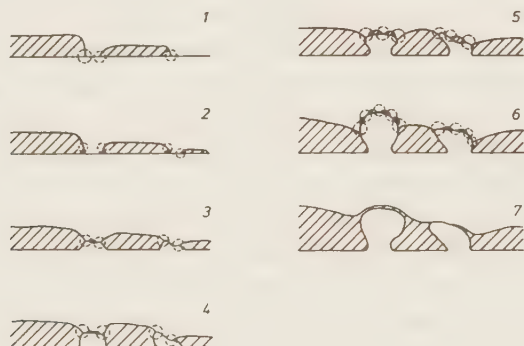


Abb.94: Schematische Darstellung der Entstehung von Metallwülsten nach [149/

Der beschriebene Mechanismus der Alfreaktion ist unabhängig vom H_2 -Gehalt der Gasphase, erklärt die für einen Reaktionsumsatz notwendige, erhöhte Temperatur, die mit einer Chromaktivität von 0,75 an der Dreiphasengrenze gleichzusetzen ist, und macht die unvollständige Rückreaktion durch den CO-Gehalt des Gases als Folge des Konzentrationsausgleichs mit der Legierungsmatrix plausibel.

6.3.3.2 Entkohlung

Die Thermogravimetriekurven für 950 °C und 1000 °C zeigen in allen verunreinigten Heliumatmosphären eine Kombination von Oxidation und Entkohlung. Die Geschwindigkeit der unbeeinflussten Entkohlung - also bei Vorliegen einer unbedeckten Ober-

fläche und Kontrolle durch die Kohlenstoffdiffusion in der Legierung - kann durch die in Kap.4 dargelegten Ergebnisse abgeschätzt werden. In der vereinfachten Schreibweise eines parabolischen Zusammenhangs zwischen Tiefe x der entkohlten Zone oder der flächenbezogenen Gewichtsabnahme und der Zeit gemäß

$$x^2 = k_d t \quad (6.3)$$

$$(\Delta m/A)^2 = k_p t \quad (6.4)$$

ergibt die Entkohlungsrechnung

$$k_d = 3,3 \exp(-281 \text{ kJ/mol} / R T) \text{ m}^2/\text{s} \quad (6.5)$$

$$k_p = 11,8 \exp(-265 \text{ kJ/mol} / R T) \text{ kg}^4/\text{m}^4\text{s} \quad (6.6)$$

x ist als der Abstand von der Oberfläche definiert, an dem die gesamte Kohlenstoffkonzentration (gelöst und ausgeschieden) auf die Hälfte des Ausgangswertes abgefallen ist.

Die unterschiedliche Aktivierungsenergie kann als Folge des flachen C-Profils, hervorgerufen durch die Temperaturabhängigkeit des hohen Karbidlöslichkeitsproduktes, aufgefaßt werden.

Ein Vergleich mit den gravimetrischen Messungen zeigt, daß die ermittelten Gewichtsabnahmen den rechnerischen Maximalwert nicht erreichen. Die obige Abschätzung beschreibt die Entkohlungskinetik für den ungünstigsten Fall. Andererseits beweist das Vorliegen von Karbidvolumenbruchteilprofilen, daß die Geschwindigkeit des Vorgangs durch die Diffusion beeinflusst wird. Die Entkohlung einer Probe von 2 mm Dicke sollte nach ca. 30 Stunden nahezu abgeschlossen sein. Dies entspricht ungefähr dem Zeitpunkt, zu dem sich in $\text{He-H}_2(\text{H}_2\text{O})$ die Oxidation durchsetzt und nach einem Minimum zu einem starken Gewichtsanstieg führt.

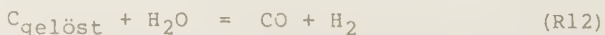
Die Kontrolle durch die Phasengrenzreaktion kann aufgrund der experimentellen Beobachtung einer massiven CO-Anreicherung nach dem Aufheizvorgang ausgeschlossen werden. Ähnlich wie bei

der Oxidation im Bereich II ist der Gasantransport von wesentlicher Bedeutung. Eine diffusionsbestimmte Entkohlung setzt nach 40 Stunden bei 950 °C immer noch die Menge an Sauerstoff um, die maximal in Form von CO₂ und H₂O antransportiert wird. Bei höheren Strömungsgeschwindigkeiten könnte somit eine stärkere C-Abgabe der Legierung erwartet werden.

Dem widerspricht aber das Ergebnis der Thermogravimetrie. Die Entkohlungstendenz nimmt mit zunehmendem Sauerstoffgehalt der Gasphase ab. In HHT-He, HHT-He o. CH₄ und He-CO/CO₂ ergeben sich für 1223 K und 1273 K vergleichbare Kurven, die eine schwache Entkohlung verdeutlichen. Wesentlich stärker ist der Gewichtseffekt in den CO₂-freien Gasen He-H₂(/H₂O) und He-H₂/CH₄. Der CH₄-Zerfall in He-H₂/CH₄ führt zu einem zusätzlichen H₂O-Verbrauch, so daß die Entkohlung dort am schnellsten abläuft.

Der Grund für die zunehmende Behinderung der C-Abgabe mit dem Sauerstoffangebot der Gasphase ist im Zeitbedarf der Ausbildung einer Aluminiumoxid-Deckschicht zu suchen. Zum einen wird Cr₂O₃ bei diesen Temperaturen ständig zersetzt, da der Gleichgewichtswasserpartialdruck für die Umwandlung von Legierungskohlenstoff in CO kleiner ist als der zur Chromoxidation notwendige. Zum zweiten ist die Sauerstoffaufnahme der Matrix durch die Entkohlungsreaktion stark reduziert. Beide Effekte verstärken die Tendenz einer Al₂O₃-Schichtbildung. Der Zeitbedarf für den Aufbau wird durch die vom Gas zur Verfügung gestellte Sauerstoffmenge bestimmt. Selbst wenn in einer Legierung keine unedlen Elemente vorliegen, wird Cr₂O₃ die Entkohlung zu Stillstand bringen, da der diffusionskontrollierte Kohlenstoffantransport zu einer Erniedrigung der Oberflächenaktivität führt, was die Ausbildung einer Deckschicht erlaubt.

Neben der Entkohlung durch die Alfreaktion kann aus thermodynamischer Sicht bei allen hier betrachteten Temperaturen die Reaktion



ablaufen.

Für Temperaturen unterhalb T_A ist aber der notwendige H_2O -Partialdruck größer als der Gleichgewichtsdruck der Cr_2O_3 -Bildungsreaktion, so daß diese bevorzugt stattfinden wird. Die Bedeutung der Alfreaktion ergibt sich aus ihrer Möglichkeit, sich den Reaktionsweg durch Cr_2O_3 -Verbrauch selbst offen zu halten.

Für die Beeinflussung der mechanischen Hochtemperatüreigenschaften ist die Entkohlung sicherlich von wesentlicher Bedeutung. Eine zusammenfassende Betrachtung der Wechselwirkung von Hochtemperaturkorrosion und Kriechverformung findet sich in /150/. Während die Oxidationserscheinungen auf den oberflächennahen Bereich begrenzt sind und die Aufkohlung nur in geringem Umfang im Anfangsstadium der Korrosionsglühung abläuft, führt eine weitreichende Entkohlung zu einer Erniedrigung der Hochtemperaturfestigkeit /151/. Die im Vergleich zur Luftatmosphäre im ersten Zeitraum geringere Oxidation, erweist sich für das LCF-Verhalten günstig, da die Oberflächenrißbildung verzögert einsetzt /152/.

6.3.4 Zu den Modellen der Korrosion im Reaktorhelium

6.3.4.1 Zum Prinzip der niedrigen Partialdrucke (PLPP)

In Tabelle 11 sind die beobachteten, gasseitigen Reaktionen gemäß der Diskussion in Kap.5.3 zusammengefaßt. Die von Brenner /134/ durch Anwendung des PLPP abgeleiteten Gleichungen sind entweder mit diesen identisch oder nur formal verschieden. Reaktion V ist z.B. gleichbedeutend mit



wenn Sauerstoff nach I mit dem H_2O/H_2 -Verhältnis im Gleichgewicht steht und gelöster Kohlenstoff in einer Metallmatrix vorliegt, die außerdem Chromkarbid enthält.

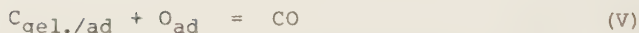
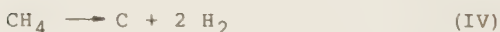
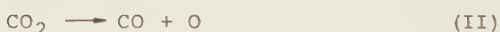
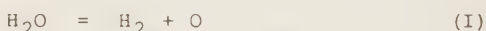
Das PLPP wird somit erfüllt.

Allerdings stellt es kein grundlegend neues, in massiven Gasen

nicht gültiges Prinzip dar, sondern repräsentiert eigentlich nur das Verbot homogener Gasreaktionen. Meistens äußert sich die geringe Wahrscheinlichkeit von Reaktionen, die gleichzeitig mehrere Gaskomponenten an einer Festkörperoberfläche umsetzen, bereits durch die Gleichgewichtsthermodynamik.

Betrachtet man z.B. den Methanzerfall, so ist die ungünstige Rückreaktion, bei der sich Kohlenstoff mit zwei H_2 -Molekülen zusammenlagern muß, bei niedrigen Partialdrucken für die hohe Gleichgewichtskohlenstoffaktivität verantwortlich. Die Anwendung des PLPP ist überflüssig, da bereits die Thermodynamik ausdrückt, daß die Rückreaktion nicht beachtet werden muß.

Tab.11 : Die Reaktionsmatrix verunreinigter Heliumatmosphären



Andere Reaktionen stellen letztlich nur mathematische Linearkombinationen der Gleichung I bis VI dar, so daß sich eine gesonderte Behandlung erübrigt.

Willkürlich postulierte Reaktionswege, wie die Bildung von Cr_2O_3 aus drei Cr-O-Komplexen sind überflüssig, wenn man berücksichtigt, daß Oxide nicht aus einzelnen Molekülen zusammengesetzt sind und durch den Einbau von Atomen in Form von

Ionen ins Kristallgitter wachsen. Sauerstoff wird zunächst immer adsorbiert an der Festkörperoberfläche vorliegen. Auf einer Legierung/Gas-Phasengrenze können Cr_2O_3 -Keime als Senken für O_{ad} betrachtet werden. Es ist nicht einzusehen, warum eine Oberflächendiffusion von Cr-O-Komplexen stattfinden soll.

Da das Reaktorhelium nach der PNP-Spezifikation CO_2 -frei ist, werden die Reaktionen II und III von Brenner nicht behandelt. Die starke kinetische Hemmung der CO_2 -Bildung ist mit dem PLPP nicht erklärbar, widerspricht diesem aber auch nicht, da das Prinzip keine Aussage über die Geschwindigkeit erlaubter Reaktionen macht.

In 6.3.3.1 wird ein Mechanismus der Alfreaktion vorgeschlagen, der wenig mit dem von Brenner /134/ vorgestellten Modell zur "Mikroklimareaktion" gemein hat. Sollte sich dieser Mechanismus auch auf den Fall anwenden lassen, daß Oberflächenkarbid neben Oxid vorliegt, so ist die in /133/ und /134/ durchgeführte Betrachtung zur Abhängigkeit des Alfpunktes von der Strömungsgeschwindigkeit und dem Gasdruck hinfällig.

6.3.4.2 Zum TEA-Diagramm

Basierend auf dem PLPP wurde das Konzept der TEA-Diagramme abgeleitet. Diese sollen als "Landkarte" der HTR-Korrosionsphänomene die beobachteten Effekte mit der Gaszusammensetzung korrelieren.

Als Voraussetzung wurde dabei angenommen, daß eine Proportionalität zwischen Reaktionsgeschwindigkeit und Gaskomponentenkonzentration vorliegt und die Konkurrenz zweier Reaktionen allein vom Druckverhältnis der verursachenden Gasbestandteile abhängt. Dies erscheint vergleichbar mit der Annahme, jedes Zustandsdiagramm bestehe nur aus geraden Linien.

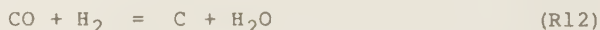
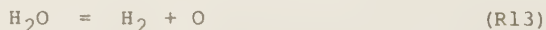
Der Versuch, alle Ergebnisse in Form solcher Diagramme systematisch dazustellen, um einen Überblick zu erhalten, ist sicherlich positiv zu werten. Andererseits muß für jede Legierung, jeden Betriebsdruck, jede Temperatur und jede im H_2 -Gehalt verschiedene Gasphase ein neues TEA-Diagramm erstellt werden. Der experimentelle Aufwand, die Grenzlinien zwischen

den Korrosionsbereichen exakt festzulegen wird damit gewaltig - vergleichbar mit der Ermittlung von Phasendiagrammen in Dreistoffsystemen - ,zumal die Ergebnisse verschiedener Untersuchungen, hervorgerufen durch Einflüsse von Gasabreicherung, Strömungsgeschwindigkeit ect. sehr unterschiedlich sind.

TEA-Diagramme berücksichtigen CO_2 als reaktive Gaskomponente nicht, so daß eine Anwendung auf das HHT-Testgas nicht möglich ist. Versucht man dennoch die in dieser Arbeit benutzten Gasmischungen in ein quantifiziertes TEA-Diagramm einzuzeichnen, würden alle Punkte aufgrund des hohen H_2O -Gehaltes in der Nähe der H_2O -Ecke zu liegen kommen. Damit ist für Temperaturen über dem Alfpunkt eine Entkohlung mit Cr_2O_3 -Oberflächenoxid, für Temperaturen unter dem Alfpunkt eine schützende Oxidschicht oder eine undichte Schicht mit Entkohlung zu erwarten. Die Ergebnisse werden damit im Prinzip richtig wiedergegeben. Eine ganze Reihe von beobachteten Phänomenen, die z.B. während der Übergangsoxidation auftreten oder durch neben Chrom vorhandene Legierungselemente verursacht werden, bleiben durch die Darstellung eines Versuches in Form eines Punktes im TEA-Diagramm unberücksichtigt.

6.3.4.3 Zur Theorie der CO-Isobaren

Die von Quaddakers /132/ entwickelte Theorie der "CO-Isobaren" beschreibt die Korrosion im Reaktorhelium im wesentlichen durch zwei Gleichungen:



Beide Reaktionen konnten anhand der Ergebnisse sowohl der Reinsubstanzglühungen als auch der Thermogravimetrie an IN 617 bestätigt werden. Gl.(R12) ist als Kombination von I und V zu betrachten. Die weitere Voraussetzung, daß der CH_4 -Zerfall vergleichsweise langsam erfolgt, entspricht ebenfalls den Er-

gebnissen. Die Verknüpfung von a_C und $p(O_2)$ über

$$\log(a_C) = \log K - 1/2 \log(p(O_2) + \log p_{CO} \quad (6.1)$$

spiegelt folgende Aussage von Grabke /130/ wieder:

"Die Reaktion (R12) ist im Vergleich zur Auf- und Entkohlung durch CH_4/H_2 - oder CO/CO_2 -Gemischen eine sehr schnelle Reaktion, so daß in einem strömenden Gemisch aus $CO/H_2/H_2O/CO_2$ und CH_4 die Kinetik und die stationäre Kohlenstoffaktivität durch diese Reaktion bestimmt wird."

Da sich die CO -Isobaren-Theorie auf das CO_2 -freie PNP-Helium bezieht, ist eine Anwendung auf HHT-Testgas nur unter zusätzlicher Einbeziehung von CO_2 möglich.

Der dem CO_2/CO -Verhältnis entsprechende Sauerstoffpartialdruck ist mit dem des H_2/H_2O -Gleichgewichts vergleichbar. Die gasanalytischen Messungen zeigen zudem, daß eine CO_2 -Bildung auch in CH_4 -freien Atmosphären nicht beachtet werden muß. Der CO_2 -Zerfall erfolgt unter Einhaltung des Wassergasgleichgewichtes (III). Wird H_2O z.B. durch die Oxidation verbraucht, so setzt sich bei ausreichender Reaktionszeit CO_2 um, bis das Wassergasgleichgewicht neuerlich erfüllt ist. Tab.12 zeigt die Gleichgewichtskonstante K_{III} der Reaktion (III) in Abhängigkeit von der Temperatur. Im interessierenden Temperaturbereich besitzt K_{III} Werte um 1, so daß die H_2O -Abreicherung der CO_2 -Abnahme gleichgesetzt werden kann.

$$\Delta p_{H_2O} = \Delta p_{CO_2} \quad (6.7)$$

CO_2 kann somit als ein Buffer für die Sauerstoffaktivität betrachtet werden, da es bei O -Verbrauch durch Entkohlung oder Oxidbildung als "Reserve" zur Verfügung steht. Mit anderen Worten: Eine Verschiebung der Gaszusammensetzung entlang der CO -Isobaren in Richtung niedrigerer Sauerstoff- und höherer Kohlenstoffaktivität wird durch die Anwesenheit von CO_2 geringer ausfallen. An der Lage der Isobaren und des die Gasphase kennzeichnenden Punkts ändert sich nichts. Der Zustand $a_C=1$

ist deshalb im HHT-He nur bei extremer Sauerstoffverarmung vorstellbar und vermutlich unrealistisch.

Tab.12: Gleichgewichtskonstante K des
Wassergasgleichgewichtes
(thermodynamische Daten nach /153/)

T in K	K
1073	0,74
1173	1,05
1273	1,41
1373	1,78

Der im Vergleich zu H_2O , CO_2 und CH_4 hohe CO-Gehalt des HHT-Testgases erlaubt in erster Näherung auch bei starkem Reaktionsumsatz, die Veränderung der CO-Konzentration zu vernachlässigen. Dies gilt jedoch nicht mehr, sobald CO selbst als reaktive Gaskomponente auftritt (Bereich I) oder während des Aufheizens bei Überschreiten von T_A durch die Reaktion von vorher gebildetem Cr_2O_3 mit dem Legierungskohlenstoff massiv freigesetzt wird (Übergangszeitraum im Bereich III).

Im Stabilitätsdiagramm des Chroms kann dieser Sachverhalt durch Einzeichnen von Grenz-CO-Isobaren dargestellt werden. Abb.95 zeigt dies für eine Temperatur von 900 °C. Den hier benutzten Stabilitätsdiagrammen liegen die aus den Aufkohlungsexperimenten (Kap.4) erhaltenen thermodynamischen Daten der Chromkarbide zugrunde. Sie stellen eine bessere Beschreibung der Legierungsverhältnisse dar, als die auf der Grundlage der Daten für Reinsubstanzen erstellten Diagramme.

Der Übergang von Legierung zu Karbid und Oxid ist für die beiden Chromaktivitäten 0,25 und 0,75 eingezeichnet. Im Gegensatz zu der aus Literaturdaten abgeleiteten Darstellung ist

Cr₂₃C₆ - in Übereinstimmung mit den experimentellen Beobachtungen - in beiden Fällen das erste sich bildende Karbid. Damit ist die etwas gezwungen wirkende Begründung, Cr₂₃C₆ wird aufgrund von Keimbildungseffekten ausgeschieden, obwohl es thermodynamisch nicht stabil sein sollte (z.B. in /29/), überflüssig.

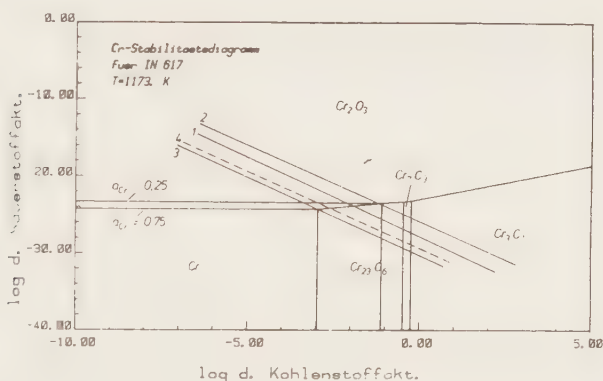


Abb.95: Die Grenz-CO-Isobaren im Stabilitätsdiagramm von Chrom für 900 °C

Linie 1 ist die CO-Isobare des HHT-Testgases.

Der Übergang von Bereich II zu Bereich I erfolgt, wenn der CO-Gehalt den kritischen Wert überschreitet, der das Gleichgewicht von Cr_{23}C_6 , Cr_2O_3 und Cr mit der in der Legierung vorliegenden Aktivität von 0,25 kennzeichnet. Dies liefert die obere Grenzlinie 2.

Nach dem vorgeschlagenen Mechanismus der Alfreaktion ist die Grenze zum Temperaturbereich III erreicht, wenn das Gleichgewicht von Cr_2O_3 , Cr_{23}C_6 und Cr mit der experimentell ermittelten Aktivität von 0,75 einen CO-Partialdruck liefert, der höher ist als ein aus kinetischen Abschätzungen sinnvoll gewählter Grenzwert (hier 10 ppm). Linie 3 repräsentiert das Gleichgewicht, Linie 4 ist die 10 ppm - CO-Isobare.

Bei 950 °C (Abb.96) wird gerade die kritische Temperatur erreicht, bei der sich Linie 3 und 4 decken. Eine Entkohlungs

ist möglich, obwohl der CO-Gehalt des Gases (Linie 1) größer als der des $\text{Cr}_{23}\text{C}_6/\text{Cr}_2\text{O}_3/a_{\text{Cr}}=0,75$ - Gleichgewichts ist.

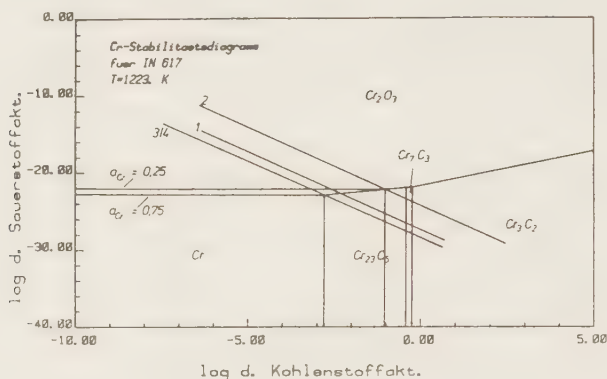


Abb.96: Die Grenz-CO-Isobaren bei 950 °C

Unter Berücksichtigung dieser erweiterten, gasunabhängigen Definition des "kritischen" CO-Partialdrucks kann die Modellvorstellung der Gaszusammensetzungsänderung entlang CO-Isobaren und die sich daraus ergebende Einteilung des Stabilitätsdiagramms in Zonen unterschiedlichen Korrosionsgeschehens für den Temperaturbereich II und III mit guter Übereinstimmung auf die Meßergebnisse angewendet werden.

Dies sei am Beispiel des Anfangsoxidationsverhaltens der Legierung IN 617 dokumentiert.

Abb. 97 zeigt die anfängliche Gewichtsänderung einer Probe bei 1000 °C in $\text{He-H}_2/(\text{H}_2\text{O})$. Die Entkohlung setzt nicht sofort sondern erst nach einer Gewichtszunahme ein. Dies kann sowohl auf die Umwandlung der Legierungsoberfläche in Oxid, bei der auch Al_2O_3 entstehen sollte, als auch auf die Ausbildung der für die Entkohlung notwendigen Dreiphasengrenzen zurückzuführen sein.

In CO-haltigen Atmosphären ist das Maximum wesentlich ausgeprägter und die Entkohlung weitaus langsamer.

Anhand Abb.98 kann dieses unterschiedliche Verhalten interpretiert werden.

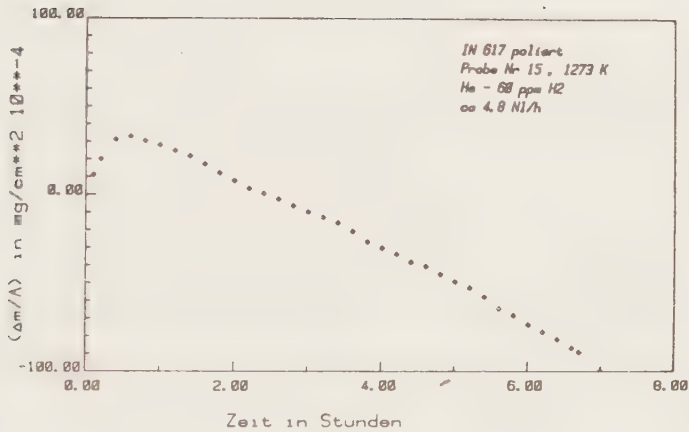


Abb.97: Anfangskorrosionsverhalten in He-H₂(/H₂O)

Das Korrosionspotential der Gasphase verschiebt sich von Punkt A entlang der Linie 1 in Richtung B, da die Al₂O₃-Bildung die Sauerstoffaktivität an der Oberfläche stark reduziert. Dadurch erhöht sich das Kohlenstoffpotential des Gases so stark, daß nicht nur eine Entkohlung verhindert wird, vielmehr sogar eine

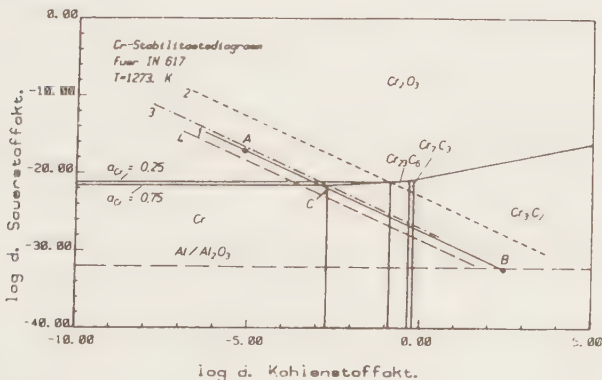


Abb.98: Zur Erklärung der Anfangskorrosion

Aufkohlung stattfinden kann. Dies ist auch die Ursache für die bei 900 °C gefundene, erhöhte Karbidausscheidung im Oberflächenbereich der Legierung. Bei 1000 °C wird durch eine rasche Aluminiumverarmung die Gaszusammensetzung in Richtung C (dem $\text{Cr/Cr}_{23}\text{C}_6$ -Gleichgewicht) verschoben, es erfolgt eine Entkohlung bis entweder Al_2O_3 einen dichten Film gebildet hat, oder der C-Transport im Metall zu langsam wird, um die Ausbildung einer Cr_2O_3 -Deckschicht zu verhindern. Letztlich wird Zustand A an der Oberfläche eingestellt werden.

Die Anwendung der Theorie der CO-Isobaren setzt voraus, daß das Gas in molekularer Form Zugang zur Grenzfläche Legierung/Schicht hat. Sie stellt somit eine konservative Abschätzung des Korrosionsgeschehens dar, da Schichtversagen durch mechanische oder chemische Einwirkung berücksichtigt wird.

7. Zusammenfassung

Die vorliegende Arbeit untersucht die Hochtemperaturkorrosion der technischen Nickelbasislegierung IN 617 in Heliumatmosphären mit geringen Gehalten an reaktiven Verunreinigungen. Dazu dienen im wesentlichen kontinuierliche Messungen der Gewichtszunahme als Funktion der Zeit mittels einer UHV-dichten, hochauflösenden Thermowaage und die rechnergestützte, massenspektrometrische Analyse der Komponentenkonzentrationsänderungen.

Das unübersichtliche, stark temperaturabhängige Reaktionsgeschehen kann durch getrennte experimentelle und theoretische Behandlung einzelner Fragenkomplexe entschlüsselt werden.

Die in verunreinigtem Helium beobachtete **Oxidation** wird unbeeinflusst von Kohlungsreaktionen und Verdünnungseffekten in Abhängigkeit vom Sauerstoffpartialdruck der umgebenden Gasphase betrachtet. Es ergibt sich generell eine Werkstoffschädigung im oberflächennahen Bereich durch die Bildung einer Cr_2O_3 -Deckschicht und die Ausscheidung langgestreckter innerer Oxidationspartikel, die als Al_2O_3 identifiziert werden. Die Vorgänge an IN 617 können durch die Modellvorstellungen von Giggins und Pettit /58/ zum Mechanismus der Oxidation im Ni-Cr-Al-Legierungssystem befriedigend beschrieben werden. Das stationäre Oxidwachstum erweist sich als unabhängig von der Sauerstoffaktivität, trotz einer Variation um bis zu 21 Größenordnungen. Dies ist einmal auf die unveränderte, thermodynamische Stabilität der gebildeten Oxide zurückzuführen, zum anderen wird die Gesamtgeschwindigkeit durch eine $p(\text{O}_2)$ -unabhängige Festkörperdiffusion im Cr_2O_3 kontrolliert, was in guter Übereinstimmung mit neueren Vorstellungen zur Fehlordnung nach Kofstad /65/-/69/ steht.

Die **Auf-** und **Entkohlungs**kinetik von IN 617 ist direkten experimentellen Beobachtungen nicht zugänglich, da eine Al_2O_3 -Bildung zu einer nicht reproduzierbaren Beeinflussung führt. Die Anwendung der mathematischen Lösungen zur Theorie der inneren Oxidation verbietet sich aufgrund der geringen Stabi-

lität der Chromkarbide. Mit Hilfe eines nach dem Prinzip der Finiten Differenzen arbeitenden Rechenprogrammes können die Kohlunsvorgänge zeit- und ortsabhängig beschrieben werden. Thermogravimetrische Aufkohlungsexperimente an zwei Modellwerkstoffen liefern die notwendigen Eingabegrößen, wie Kohlenstoffaktivitäts- und Diffusionskoeffizient, sowie die Löslichkeitsprodukte der Chromkarbide.

Die Bestimmung des **Reaktionsgeschehens** an der Phasengrenze Festkörper/Gas erfolgt durch Messung der Konzentrationsänderung der Gasbestandteile bei Glühung der Reinsubstanzen Cr, Cr_2O_3 , Cr_3C_2 und Pt. Dazu werden zur weiteren Vereinfachung neben dem technisch interessanten Reaktorhelium (HHT-He) Teilatmosphären mit geringerer Anzahl reaktiver Komponenten benutzt. Der Vergleich mit theoretischen Überlegungen zur Stabilität der Chromoxide und -karbide und mit Berechnungen zum thermodynamischen Zustand des Gases, charakterisiert durch die unter verschiedenen Voraussetzungen erwarteten Sauerstoff- und Kohlenstoffpotentiale, führt auf folgende Ergebnisse:

- Die Umsetzung der Gasbestandteile mit reaktiven Festkörpern erfolgt ohne erkennbare gegenseitige Beeinflussung. Das Reaktionsgeschehen kann aus den Beobachtungen an Teilatmosphären zusammengesetzt werden.
- An inerten Oberflächen erfolgt bei hohen Temperaturen und niedrigen Strömungsgeschwindigkeiten eine Gasphasengleichgewichtseinstellung nur dann mit erkennbarer Geschwindigkeit, wenn sie mit einem Zerfall von CO_2 verbunden ist.
- Die mathematische Behandlung des Strömungszustandes in der Meßapparatur erlaubt die Erstellung von Abreicherungsgesetzen und somit die Bestimmung kinetischer Konstanten für die Umsetzungen, die durch eine Phasengrenzreaktion kontrolliert werden (Tab.9, S.122).

- Das komplexe Reaktionsgeschehen kann letztlich in Form von nur sechs unabhängigen Reaktionsgleichungen dargestellt werden (Tab.11, S.176).

Die relative Bedeutung jeder Reaktion wird von der Temperatur und der chemischen Natur des Festkörpers bestimmt. Thermogravimetrische Messungen bei simultaner Analyse des Reaktionsgases an IN 617 in HHT-He und Teilatmosphären zeigen den Einfluß zusätzlich zu Cr vorliegender Legierungselemente und die Auswirkung der Bildung einer Deckschicht. Mittels nicht-isothermer Versuchsführung, kombiniert mit Gasphasenwechsel, können folgende Vorstellungen bestätigt werden:

- a) Bei Temperaturen unterhalb einer stark von der Chromaktivität abhängigen Grenze (1105 K für IN 617) kann CO eine gleichzeitige Oxid- und Karbidbildung hervorrufen, ohne daß eine weitere Gaskomponente beteiligt ist. Durch den verhältnismäßig hohen CO-Gehalt des Reaktorheliums ist diese Reaktion dominierend und führt zu einer werkstoffschädigenden Aufkohlung.
- b) Bei Überschreiten dieser Grenztemperatur - also im technisch interessanteren Bereich - findet zunächst keine Rückreaktion statt. Der CO-Gehalt des Gases wird nicht durch Reaktionen mit der Legierung verändert. Es erfolgt eine Oxidation durch H_2O und CO_2 , die nach einer temperaturabhängigen Übergangszeit mit der auch in massiven Gasen gemessenen Geschwindigkeit abläuft, somit also durch die sauerstoffdruckunabhängige Festkörperdiffusion im Cr_2O_3 kontrolliert wird. Der Anfangsbereich wird durch den Sauerstoffantransport im Gas bestimmt und ist deshalb in CO_2 -haltigen He-Atmosphären weniger bedeutend. Bei Temperaturen um 900 °C kann eine leichte Aufkohlung beobachtet werden, die zu einer verstärkten Karbidausscheidung im oberflächennahen Bereich führt. Dieser Effekt ist dem Anfangsstadium der Korrosion zuzuordnen und als Folge der Bildung von im Vergleich zu Cr_2O_3 stabileren

Oxiden wie Al_2O_3 zu interpretieren. Die starke Erniedrigung der Sauerstoffaktivität an der Phasengrenze erhöht die Kohlenstoffaktivität.

- c) Die CO-Bildung aus Legierungskohlenstoff und Cr_2O_3 erfolgt erst bei Temperaturen, die ausreichend hoch sind, um Cr mit der Aktivität 0,75 freizusetzen. Gemäß einem vorgeschlagenen Mechanismus ist diese Reaktion durch das Kohlenmonoxid der umgebenden Atmosphäre bei niedrigem Partialdruck nicht vollständig umkehrbar, so daß die untere Grenze des dritten Temperaturbereichs durch die Festlegung eines gasunabhängigen, kritischen CO-Gehalts bestimmt wird.

Höhere Temperaturen führen zu einer schnellen Entkohlung, die zunächst, wenn genügend während des Aufheizens gebildetes Cr_2O_3 vorliegt, durch die Kohlenstoffdiffusion in der Legierung kontrolliert wird. Der Aluminiumgehalt von IN 617 ist ausreichend hoch, um nach einer vom Sauerstoffantransport abhängigen Übergangszeit eine Al_2O_3 -Deckschicht zu bilden und somit die Entkohlung zu blockieren.

Das Korrosionsgeschehen kann mit Hilfe von CO-Isobaren im verbesserten Stabilitätsdiagramm des Chroms beschrieben werden. Die Definition der Grenztemperaturen führt auf kritische CO-Partialdrucke, die im Stabilitätsdiagramm die Zuordnung der Gaszusammensetzung zum relevanten Temperaturbereich der Korrosion ermöglicht.

8. Literaturverzeichnis

- 1 H. Nickel, High Temp.-High Pressure 8 (1976), 123
- 2 H. Nickel, Chem. Ing. Techn. 49 (1977), 639
- 3 F. N. Mazandarany, P.L. Rittenhouse, Nucl. Techn. 28 (1976), 406
- 4 H. G. A. Bates, W. Betteridge, R. H. Cook, L. W. Graham, D. F. Lupton, Nucl. Techn. 28 (1976), 424
- 5 Proceedings of 8th Int. Congr. on Metallic Corrosion, Mainz 1981, DECHEMA, Frankfurt a. M. 1981:
H. Schuster, R. Bauer, L. Graham, 1601
- 6 H. Nickel, Ph. J. Ennis, F. Schubert, H. Schuster, Nucl. Techn. 58 (1982), 90
- 7 Proceedings of the Petten Int. Conf. on HT-Alloys in Aggressive Environments, Oct. 1979, EUR 6814, The Met. Soc. London:
H. W. Grünling, Paper 7
- 8 H. Nickel, F. Schubert, H. Schuster, wie /7/, Paper 5
- 9 R. Gebattel, Diplomarbeit, Erlangen 1983
- 10 P. Schepp, Dissertation, Erlangen 1983
- 11 S.J. Allan, M. J. Dean, wie /7/, Paper 13
- 12 F. Armanet, G. Beranger, D. David, wie /5/, 735
- 13 D. Caplan, P. Cohen, Corr. Sci. 6 (1966), 321

- 14 R. H. Kane, P. D. Goodell, J. of Testing and Evaluation 10 (1982), 286
- 15 U. Thiele, KFA-Jülich, Interner Bericht KFA-IRW-IB-12/80, Jülich 1980
- 16 K. Krompholz, J. Ebberink, G. Menken, wie /5/, 1613
- 17 L. W. Graham, K. G. E. Brenner, wie /5/, 1607
- 18 W. Paul, H. P. Reinhard, U. von Zahn, Z. Physik 152 (1958), 143
- 19 W. Paul, H. Steinwedel, Z. Naturforsch. 8a (1953), 448
- 20 W. Paul, M. Raether, Z. Physik 140 (1955), 262
- 21 R. G. Craig, E. H. Harden, Vacuum 16 (1966), 67
- 22 D. Schwanke, Diplomarbeit, Erlangen 1982
- 23 B. Kaßner, Chemiker-Zeitung/ Chemische Apparatur 65, 3
- 24 W. B. A. Sharp, D. Mortimer, J. of scien. Instr. (J. of Physiks E) 1 (1968), 843
- 25 H. Schmalzried, Z. f. Elektrochemie 66 (1962), 572
- 26 A. Fischer, D. Janke, Arch. Eisenhüttenwes. 39(1968), 89
- 27 E. Robens, Z. Analy. Chem. 254 (1971), 275
- 28 R. Sappok, H. P. Boehm, Chem. Ing. Techn. 41 (1969), 829
- 29 L. Berchtold, Dissertation, Erlangen 1983
- 30 W. Christel, Diplomarbeit, Erlangen 1983

- 31 B. Lewis, G. v. Elbe, "Combustion, Flames and Explosion of Gases", Academic Press, New York 1961
- 32 "Handbook of Chemistry and Physics", 60th Edition, CRC-Press, Ohio 1979
- 33 H. Ike, H. Okabe, Trans.JIM 20 (1979), 186
- 34 H. Okabe, H. Ike, Trans.JIM 20 (1979), 197
- 35 M. F. Armanet, wie /7/, Paper 24
- 36 H. E. Bühler, H. P. Hougardy, "Atlas der Interferenzschichtenmetallographie", Dt. Gesellsch. f. Metallkde., Oberursel 1979
- 37 H. J. Blumenkamp, H. Hoven, K. Koizlik, H. Nickel, Berichte aus der KFA-Jülich, Nr 1654 und Nr. 1673, Jülich 1980
- 38 K. Schmidt, H. Hoven, J. Linke, H. Nickel, Ber. a. d. KFA-Jülich, Nr. 1807, Jülich 1982
- 39 H. Pickelmann, Studienarbeit, Erlangen 81/82
- 40 O. H. Krieger, Metallography, ASTM STP 557 (1974), 220
- 41 M. Welker, Studienarbeit, Erlangen 1980
- 42 U. Braun, Studienarbeit, Erlangen 1981
- 43 C. Ilschner-Gensch, Techn. Mitteilungen Krupp 17 (1959), 130
- 44 H. Keller, Arch. Eisenhüttenwes. 45 (1974), 611
- 45 I. Pfeiffer, Z. f. Metallkde. 51 (1960), 322

- 46 M. Tinker, P. A. Labun, Oxid. of Metals 18 (1982), 27
- 47 K. Hauffe, " Oxidation von Metallen und Legierungen ", Springer, Berlin 1956
- 48 O. Kubaschewski, B. E. Hopkins, "Oxidations of Metalls and Alloys", Butterworth, London 1962
- 49 H. H. Uhlig, "Korrosion und Korrosionsschutz", Akad.-Verlag, Berlin 1975
- 50 H. Fischer, K. Hauffe, W. Wiederholt, "Passivierende Filme und Deckschichten, Anlaufschichten", Springer, Berlin 1956
- 51 G. C. Wood, F. H. Stott, J. E. Forrest, Werkst. u. Korros. 28 (1977), 395
- 52 F. H. Stott, I. G. Wright, T. Hodgkiess, G. C. Wood, Oxid. of Metals 11 (1977), 141
- 53 J. Stringer, D. P. Wittle, Rev. int. Htes Temp. et Re-fract. 14 (1977), 6
- 54 J. Stringer, D. P. Wittle, I. G. Wright, M. E. El Dahsan, wie /5/, 655
- 55 C. S. Giggins, F. S. Pettit, Trans.AIME 245 (1969), 2495
- 56 C. S. Giggins, F. S. Pettit, Trans.AIME 245 (1969), 2509
- 57 G. C. Wood, T. Hodgkiess, J. Electrochem. Soc. 113 (1966), 319
- 58 C. S. Giggins, F. S. Pettit, J. Electrochem. Soc. 118 (1971), 1782
- 59 F. H. Stott, G. C. Wood, Corr. Science 11 (1971), 799

- 60 B. H. Kear, F. S. Pettit, D. E. Fornwalt, L. P. Lemaire, *Oxid. of Metals* 3 (1971), 557
- 61 I. Barin, O. Knacke, "Thermochemical Properties of Inorganic Substances", Springer, Berlin 1977
- 62 S. Mrowec, A. Stocklosa, *Werkst. u. Korros.* 21 (1970), 934
- 63 A. Poestges, A. Naoumidis, H. Nickel, *Ber. d. KFA-Jülich*, Nr. 1584, Jülich 1979
- 64 J. E. Forrest in W. Betteridge, "Alloy 800", *Int. Conf. Alloy 800*, Petten 1978, 337
- 65 K. P. Lillerud, P. Kofstad, *J. Electrochem. Soc.* 127 (1980), 2395
- 66 P. Kofstad, K. P. Lillerud, *J. Electrochem. Soc.* 127 (1980), 2410
- 67 K. P. Lillerud, P. Kofstad, *Oxid. of Metals* 17 (1982), 127
- 68 P. Kofstad, K. P. Lillerud, *Oxid. of Metals* 17 (1982), 177
- 69 K. P. Lillerud, P. Kofstad, *Oxid. of Metals* 17 (1982), 195
- 70 C. Wagner, *Z. Physik. Chemie* 21 (1933), 25
- 71 C. Wagner, *Z. Physik. Chemie* 32 (1936), 447
- 72 M. R. Warren, H. G. A. Bates, *wie* /5/, 1692
- 73 A. V. Dean, *wie* /7/, Paper 57

- 74 O. Demel, "Vergleich der Aufkohlung austenitischer Fe-Cr-Ni-Legierungen in HTR-Helium mit Kohlenstoffdiffusionsexperimenten"
- 75 O. v.d.Biest, J. M. Harrison, wie /7/, Paper 41
- 76 J. M. Harrison, J. F. Norton, R. T. Derriott, J. B. Marriot, Werkst. u. Korrr. 30 (1979), 785
- 77 G. C. Deventer, Diplomarbeit, Aachen 1979
- 78 A. Schnaas, Dissertation, Dortmund 1977
auszugsweise veröffentlicht:
A. Schnaas, H. J. Grabke, Werkst. u. Korrr. 29 (1978), 635
- 79 P. J. Ennis, D. F. Lupton, wie /7/, Paper 60
- 80 M. Kössler, Diplomarbeit, Erlangen 1983
- 81 K. Ledjeff, A. Rahmel, M Schorr, Werkst. u. Korrr. 31 (1980), 83
- 82 H. J. Grabke, U. Gravenhorst, W. Steinbusch, Werkst. u. Korrr. 27 (1976), 291
- 83 A. Schnaas, H. J. Grabke, Oxid. of Metals 12 (1978), 387
- 84 S. Waher, Werkst. u. Korrr. 26 (1975), 936
- 85 C. Wagner, Z. Elektrochem., Ber. Buns. Ges. 63 (1959), 772
- 86 G. Böhm, M. Kahlweit, Acta Met. 12 (1964), 641
- 87 T. Ya. Kosolapova, "Carbides", Plenum Press, New York/ London 1971

- 88 L. E. Toth, "Transition Metal Carbides and Nitrides", Academic Press, New York/London 1971
- 89 K. M. Vedula, A. W. Funkenbusch, R. W. Heckel, Oxid. of Metals 16 (1981), 385
- 90 J. I. Goldstein, A. E. Moren, Met. Trans.A 9A (1978), 1517
- 91 R. Hales, Ch. J. Bolton, Z. Metallkde. 72 (1981), 128
- 92 K. H. Tacke, A. Grill, K. Miyazuwa, K. Schwerdtfeger, Arch. Eisenhüttenwes. 62 (1981), 15
- 93 K. Bongartz, D. F. Lupton, H. Schuster, Met. Trans.A 11A (1980), 1883
- 94 J. Crank, "The Mathematics of Diffusion", Claredon Press, Oxford 1975
- 95 G. D. Smith, "Numerical Solution of Part. Diff. Equ.", Oxford Univ. Press, Oxford 1965
- 96 Proceedings of the Petten Int. Conf. on Interactions between Corrosion and Mechanical Stress at High Temp., May 1980, Applied Science, London 1981:
H. J. Penkalla, V. Guttman, J. Timm, 389
- 97 K. Natesan, T. F. Kassner, Met. Trans. 4 (1973), 2552
- 98 S. K. Roy, H. J. Grabke, W. Wepner, Arch. Eisenhüttenwes. 51 (1980), 90
- 99 S. K. Bose, H. J. Grabke, Z. Metallkde. 69 (1978), 8
- 100 Rodney, Smith, Trans.AIME 236 (1966), 1224

- 101 T. Takahashi, J. Fujiwama, T. Matsushima, M. Kiyokawa, I. Morimoto, T. Watanabe, Trans.ISIJ 18 (1978), 221
- 102 W. L. Mankins, J. C. Hosier, T. H. Bussford, Met. Trans. 5 (1974), 2579
- 103 C. S. Giggins, F. S. Pettit, Oxid. of Metals 14 (1980), 363
- 104 F. J. Glaze, J. P. Pfeifer, KFA Jülich, Interner Bericht KFA-IRW-IB-21/75, Jülich 1975
- 105 J. P. Pfeifer, KFA Jülich, Interner Bericht, KKFA-IRW-IB-23/77, Jülich 1977
- 106 S. R. Brinkley, J. chem. Physics 14 (1946), 583
- 107 W. B. White, S. M. Johnson, G. B. Danzig, J. chem. Physics 28 (1958), 751
- 108 J. Zeleznik, S. Gordon, Industr. and engineering chemistry 60 (1968), 27
- 109 Th. M. Besman, ORNL/TM-5775, " Solgasmix-PV, A Computer Program to Calculate Equilibrium Relationships in Complex Chemical Systems"
- 110 I. Barin, D. Neuschütz, Arch. Eisenhüttenwes. 46 (1975), 159
- 111 T. Noda, M. Okada, R. Watanabe, Met. Trans. B 11B (1980), 331
- 112 R. Bauer, W. Jakobeit, K. Schneider, G. Wahl, Abstract No 286 aus Extended Abstracts 78-2, Fallmeeting Pittsburgh 1978

- 113 R. H. Kane, Corrosion NACE 36 (1980), 112
- 114 R. Fleischmann, "Einführung in die Physik", Physik Verlag, Weinheim 1973
- 115 W. Roetzel, Fortschrittsber. der VDI-Zeitschrift, Reihe 3, Nr. 31, Nov. 1970
- 116 I. F. Globubev, "Viscosity of Gases and Gas Mixtures", Bindery Ltd., Jerusalem 1970
- 117 E. A. Moelwin-Hughes, "Physikalische Chemie", deutsche Übersetzung von W. Jaenicke und H. Göhr, Dr. Thieme-Verlag, Stuttgart 1961
- 118 H. Brauer, "Stoffaustausch", Verlag Sauerländer, Aarau, Frankfurt a. M. 1971
- 119 J. O. Hirschfelder, C. F. Curtis, "Molecular Theory of Gases and Liquids", J. Wiley, New York 1954
- 120 T. Uihlein, Diplomarbeit, Erlangen 1983
- 121 W. Kühlein, Studienarbeit, Erlangen 1980
- 122 H. J. Grabke, K. J. Best, Werkst. u. Korr. 21 (1970), 911
- 123 H. J. Grabke, Ber. d. Bunsenges. 69 (1965), 48
- 124 H. J. Grabke, Ber. d. Bunsenges. 71 (1967), 1067
- 125 J.-P. Pfeifer, KFA Jülich, Technische Notiz IRW-TN-46/82, Jülich 1982
- 126 P. Münster, H. J. Grabke, Arch. Eisenhüttenwes. 51 (1980), 319

- 127 H. J. Grabke, Ber. d. Bunsenges. 69 (1965), 409
- 128 H. J. Grabke, Met. Trans. 1 (1970), 2972
- 129 H. J. Grabke, E. M. Müller, G. Konzos, Scripta Met. 14 (1980), 159
- 130 H. J. Grabke, G. Tauber, Arch. Eisenhüttenwes. 46 (1975), 215
- 131 S. R. Shatgnski, H. J. Grabke, Arch. Eisenhüttenwes. 49 (1978), 129
- 132 W. J. Quadakkers, H. Schuster, KFA Jülich, Interner Bericht KFA-IRW-IB-14/82, Jülich 1982
- 133 K. G. E. Brenner, HTMP-Report No 53, Wimborne 1980
- 134 K. G. E. Brenner, HTMP-Report No 60, Wimborne 1981
- 135 K. G. E. Brenner, " Gas Cooled Reactors Today", London 1982, Paper 99
- 136 F. J. Kohl, C. A. Stearns, NASA, Technical Memorandum, NASA TM X 52879, 1970
- 137 Y.-W. Kim, University of Pennsylvania, Ph. D. 1969
- 138 F. N. Mazandarany, R. D. Pehlke, Met. Trans. 4 (1973), 2065
- 139 L. W. Graham, HTMP, Technical Memorandum No 8212/2, Wimborne 1982
- 140 L. W. Graham, K. G. E. Brenner, M. R. Warren, HTMP, Technical Memorandum No 8212/3, Wimborne 1982

- 141 R. E. Grace, T. F. Kassner, Acta Met. 18 (1970), 247
- 142 K. Hauffe, H. Pfeiffer, Z. f. Elektrochemie 56 (1952), 390
- 143 D. S. Williams, R. Möller, H. J. Grabke, High Temp. Sci. 14 (1981), 33
- 144 F. N. Mazandarany, G. Y. Lai, Preprint einer Veröffentlichung in Nuclear Techn., 1977
- 145 W. F. Chu, A. Rahmel, Oxid. of Metals 15 (1981), 331
- 146 H. Meurer, H. Schmalzried, Arch. Eisenhüttenwes. 42 (1971), 87
- 147 R. H. Cook, HTMP-Report No 7, Wimborne 1977
- 148 D. F. Lupton, Ber. a. d. KFA-Jülich, 1639, Jülich 1980
- 149 U. Künecke, Diplomarbeit, Erlangen 1983
- 150 H. W. Grünling, B. Ilchner, S. Leistikow, A. Rahmel, M. Schmidt, Werkst. u. Korros. 29 (1978), 691
- 151 Y. Hosoi, S. Abe, Met. Trans. A 6A (1975), 1171
- 152 H.-P. Meurer, H. Breitling, E. D. Grosser, wie /7/, Paper 62
- 153 E. Schürmann, "Grundlagen der Metallreduktion" in "Die physikalische Chemie der Eisen- und Stahlerzeugung", Verlag Stahleisen, Düsseldorf 1964

Die vorliegende Arbeit entstand in den Jahren 1980 bis 1983 am Institut für Werkstoffwissenschaften der Universität Erlangen/Nürnberg.

Dem damaligen Institutsleiter Herrn Prof. Dr. B. Ilschner, jetzt Ecole Polytechnique Fédérale in Lausanne, und Herrn Priv. Doz. Dr. Ing. habil. H. G. Sockel danke ich für die Übertragung dieses Themas, für ihr Interesse und die Möglichkeit einer selbständigen Bearbeitung.

Gerade für die Bereitstellung der finanziellen Mittel fühle ich mich Herrn Dr. habil. Sockel verpflichtet.

Herrn Dr. L. Berchtold gilt mein ganz besonderer Dank für die immer aufrichtige und freundschaftliche Art der Zusammenarbeit, welche die Basis vieler fruchtbarer Diskussionen und eines erstrebenswerten Arbeitsklimas darstellte.

Herrn Dipl. Ing. D. Schwanke, Herrn Dipl. Ing. Th. Uihlein, Frau Dipl. Ing. U. Künecke, Herrn Dipl. Ing. W. Christl und Herrn Dipl. Ing. K. Meyer danke ich für ihre Hilfe und ihren Fleiß beim Aufbau der Apparaturen und der Durchführung von Messungen.

Mein Dank gilt ferner den Mitarbeitern des Instituts für die freundliche Hilfsbereitschaft.

Für die Fertigung der Apparaturen möchte ich der Zentralwerkstatt der Technischen Fakultät, für die Konstruktion besonders Herrn Grill meine Anerkennung aussprechen.

LEBENS LAUF

- Geboren am 10.6.1954 in Pleinfeld, Kreis Weißenburg i. Bay.,
als Sohn des Fuhrunternehmers Hans Christ
und seiner Ehefrau Franziska Christ, ge-
borene Buckl
- 1960 - 1965 Besuch der Volksschule in Pleinfeld
- 1965 - 1971 Besuch des Christoph-Scheiner-Gymnasiums
in Ingolstadt
- 1971 - 1974 Gymnasium Weißenburg i. Bay.
- 1974 Abschluß der Schulausbildung mit der
allgemeinen Hochschulreife
- 1974 - 1975 Ableisten der 15monatigen Wehrpflicht
- 1975 - 1980 Studium der Werkstoffwissenschaften an
der Friedrich-Alexander-Universität
Erlangen/Nürnberg
- Juli/Aug. 1979 Ablegen der Diplomhauptprüfung
- 1.11.79 - 30.7.80 Anfertigen einer Diplomarbeit am Insti-
tut für Werkstoffwissenschaften,
Lehrstuhl Allgemeine Werkstoffeigen-
schaften (Leitung Prof. Dr. B. Ilschner)
- seit 1.8.80 wissenschaftlicher Assistent am Institut
für Werkstoffwissenschaften, Lehrstuhl
Allgemeine Werkstoffeigenschaften

